

## 第五节 机械浆的漂白

### 一、漂白工艺

#### (一) 概述

机械浆得率高,但浆中含有大量木素、半纤维素和抽提物。天然木素是白度为70度的乳白色物质,但木素中含有发色基团和助色基团,经水、酸、碱等作用 and 光照后则变成褐色。机械浆和木材原料的颜色主要是木素的颜色。机械浆的漂白是以除去发色基团为主要目的,尽可能限制木素的脱除,保持得率高的优点,被称为保留木素的漂白或保存漂白。保留木素漂白主要是采用合理的漂白工艺,破坏木素与抽出物中的发色基团,螯合金属离子,分离树脂,避免出现新的发色基团,以提高浆的白度,降低它在光等外界因素作用下所引起的返黄度。

磨石磨木浆在1840年以后问世,初期约有80多年处于不漂阶段,其白度受木材原料品种所限制;但在19世纪曾有用二氧化硫或亚硫酸氢盐作为显白剂者,后者效果甚小。初期未漂机械浆的白度一般在50~60度(ISO)之间,与漂白化学木浆配比后可满足新闻纸的白度要求。随着机械浆使用范围的扩大与CTMP等的出现,用机械浆制造杂志纸、吸水卫生纸或书写纸等则必须经过漂白。

机械浆的漂白方法主要有两种:还原漂白和氧化漂白。还原性漂白剂有亚硫酸氢盐、连二亚硫酸盐和氢硼化物等;氧化性漂白剂有过氧化物、次氯酸盐、过醋酸和臭氧等。连二亚硫酸盐漂白开始用于1928年,过氧化氢漂白始于1941年;但在初期,这些

漂白剂生产成本低,价格甚贵,长期未能普遍推广。用连二亚硫酸盐单段漂白最高可增加白度8~10度,用过氧化物单段漂白最高可增加白度10~14度;但单段漂中白度增值的后期漂白剂消耗量增加过大,所以对要求白度增值高达10度以上的漂白通常采用上述两种漂白方法的两段漂,白度增值可达12~18度。机械浆漂白的漂损在2%以内。

#### (二) 机械浆的氧化漂白

机械浆氧化漂白的白度增值比还原漂白高得多,而腐蚀问题则比用连二亚硫酸盐少;已用于工业生产的氧化漂白剂为过氧化氢与过氧化钠。

机械浆过氧化物漂白应在碱性介质中进行,最佳的初始pH值为10~11。用过氧化钠则pH值太高,要加硫酸降低其pH值。用过氧化氢则pH值太低而必须加碱,常用的碱是氢氧化钠和硅酸钠。也可以混合使用过氧化钠和过氧化氢以得到最佳碱度。图7-5-1是TMP不同初始pH值对漂后最终白度影响的实验测定曲线。

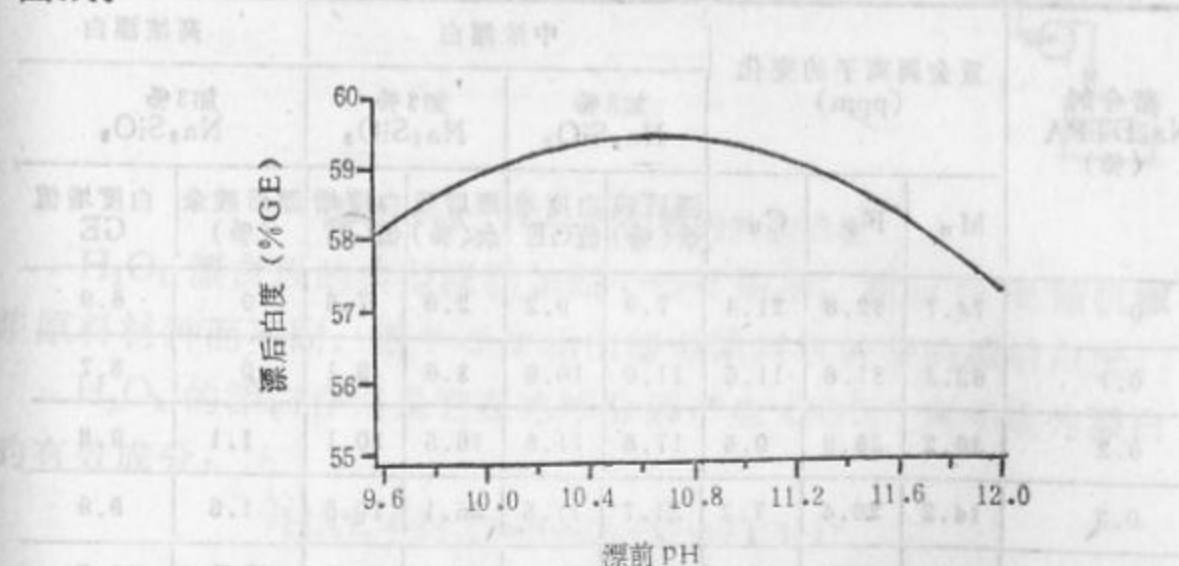


图 7-5-1 TMP氧化漂白前pH值与漂后白度的关系

实验测定条件: 北欧云杉TMP, 漂前白度50度 GE,  
漂白浓度21%, 漂白温度83℃, 漂白时间60min,  $H_2O_2$ 用量  
1.5%, 漂前预处理后未经洗涤

过氧化氢是容易分解成水和氧的不稳定化合物,纸浆中的铜、铁、锰、镍等重金属离子和酶,会成为促进其分解的催化剂而降低过氧化氢的漂白效果。重金属离子来源于原料、水和设备,酶是温暖季节浆料贮存过程中由于新陈代谢产生的;为消除它们的催化作用,可在漂前预处理纸浆及在漂白时添加稳定剂。

预处理的方法有:用1.5%硫酸处理5~10min,或用0.2~0.4%螯合剂DTPA(二乙撑三胺五醋酸)、EDTA(乙二胺四醋酸)等处理10min(pH=4),或以相当于0.5%有效氯(pH 7~8)的氯化物处理;纸浆浓度1~5%,处理后的纸浆经洗涤浓缩至氧化漂白浓度10~20%(常用12~14%)。

添加稳定剂有  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$  及磷酸盐等。

表7-5-1是GW的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白加不同用量的螯合剂与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,分别表示用中浓或高浓漂白的白度增值与漂后滤液残留 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 的百分比。

表 7-5-1 GW  $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白的螯合剂与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 不同用量对白度的影响

螯合剂 $\text{Na}_5\text{DTPA}$ (%)	重金属离子的变化 (ppm)			中浓漂白				高浓漂白	
				加5% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		加3% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$		加3% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	
	Mn	Fe	Cu	漂后残余 (%)	白度增值 GE	漂后残余 (%)	白度增值 GE	漂后残余 (%)	白度增值 GE
0	74.7	32.8	21.4	7.9	9.2	2.9	7.8	0	6.9
0.1	62.3	31.8	11.5	11.0	10.6	3.6	9.1	0	8.7
0.2	36.2	26.9	9.5	17.8	11.6	16.5	10.1	1.1	9.8
0.3	14.2	26.4	7.2	21.7	11.5	25.1	10.5	1.6	9.9
0.4	6.7	21.9	8.2	21.3	11.9	26.2	11.2	微量	11.7
0.5	3.5	25.7	6.7	21.9	11.8	27.5	11.3	微量	12.2

条件: 材种: 云杉与香脂冷杉, 未漂原浆白度60.1GE,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量1%

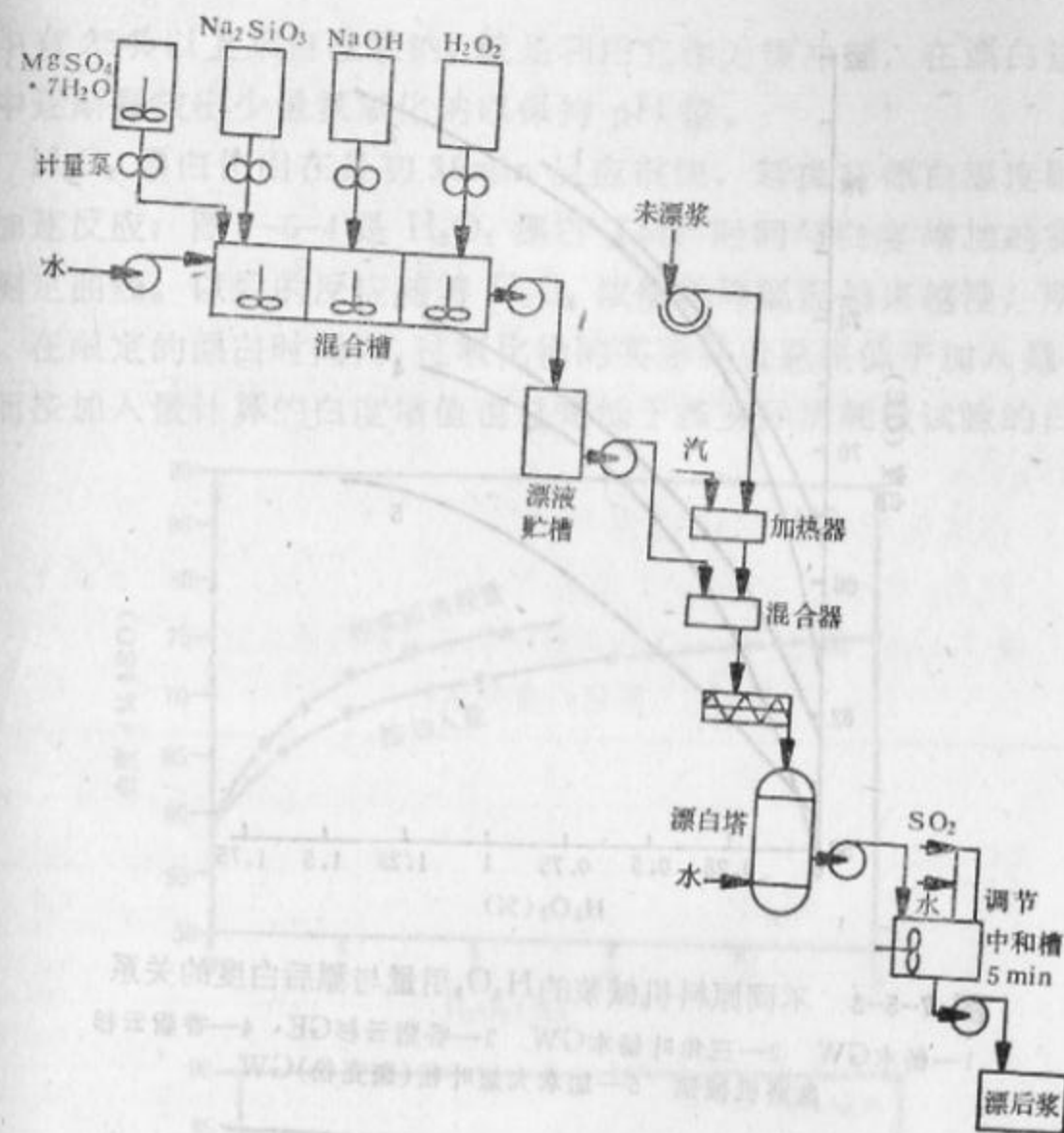


图 7-5-2  $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白段的典型流程

$\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白段的典型流程如图7-5-2所示。漂后白度随机浆原料材种而不同,图7-5-3示出部分原料机械浆的漂后白度。

$\text{H}_2\text{O}_2$ 的漂白作用是它在水中分解产生 $\text{OOH}^-$ 离子成为漂白的有效成分:



加碱可使 $\text{H}_3\text{O}^+$ 受抑制而增加 $\text{OOH}^-$ 离子的浓度;若pH值过高,会发生以下反应:



此时将发生碱和纸浆的副反应而使纸浆变黄。调节碱度的总



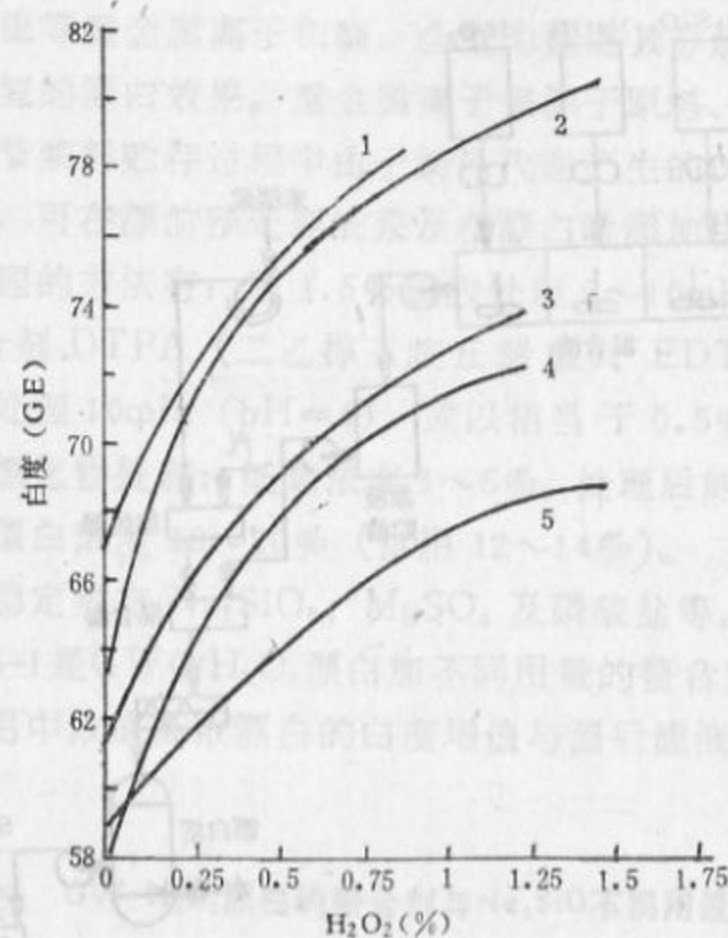


图 7-5-3 不同原料机械浆的 $H_2O_2$ 用量与漂后白度的关系

1—杨木GW 2—三角叶杨木GW 3—香脂云杉GE 4—香脂云杉盘磨机械浆 5—加拿大短叶松(斑克松)GW

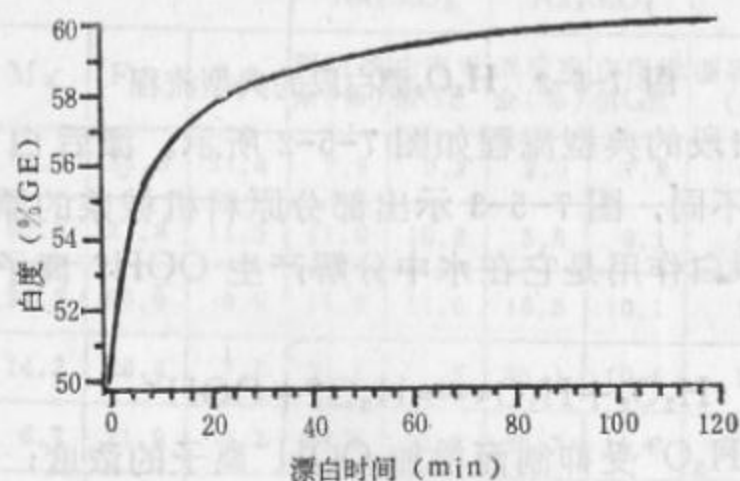


图 7-5-4 TMP氧化漂白时间与白度变化的关系

实验测定条件: 北欧云杉TMP, 漂前白度50度GW, pH11, 漂白浓度21%, 温度83℃,  $H_2O_2$ 用量1.5%, 漂前预处理后未经洗涤

碱中有25%以上来自硅酸钠, 就是利用它作为缓冲剂, 在漂白过程中逐渐释放出少量氢氧化钠以保持pH值。

$H_2O_2$ 漂白作用在最初20min反应很快, 若提高漂白温度则会加速反应; 图7-5-4是 $H_2O_2$ 漂白TMP时间与白度增加的实验测定曲线。以后的反应随着 $H_2O_2$ 浓度的降低而越来越慢, 所以, 在限定的漂白时间内, 过氧化物的实际耗量总是低于加入量, 因而按加入量计算的白度增值也总是低于按实际消耗量试验的白

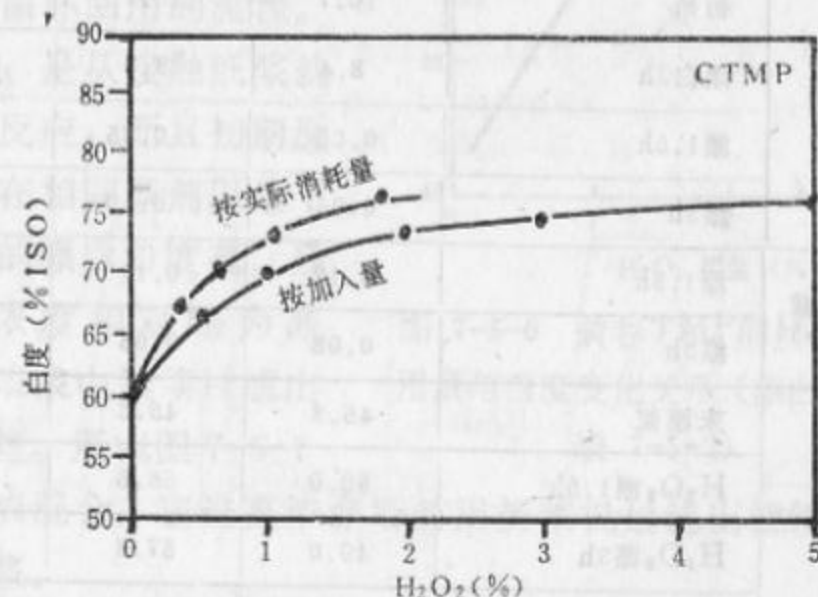
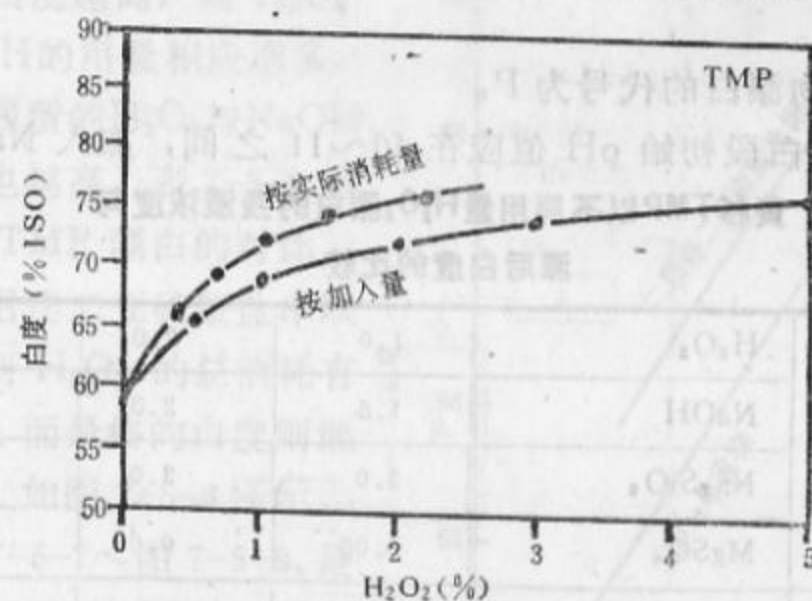


图 7-5-5  $H_2O_2$ 漂白机械浆的实际消耗量与加入量对白度的关系(左图TMP, 右图CTMP)

实验条件: 漂白浓度15%, 时间1h, 温度70℃

度增值 (见图 7-5-5)。漂后浆中残留的过氧化物会引起白度下降或增加下一段的连二亚硫酸盐漂剂消耗。因此, 漂后纸浆要经过洗涤回收残留的过氧化物送漂前再用; 或加入 3~5% 浓度的  $\text{SO}_2$  溶液进行还原与中和处理, 中和纸浆至微酸性 ( $\text{pH} 4.5 \sim 6.5$ ), 中和后浆的白度会略有提高; 有时采用亚硫酸或偏亚硫酸氢钠作还原剂。还原剂起了稳定白度, 消除残留过氧化氢和调节 pH 值等作用外, 还能把残留的微量有色三价铁离子还原成无色的二价铁离子。

过氧化物漂白的代号为 P。

$\text{H}_2\text{O}_2$  漂白段初始 pH 值应在 10~11 之间, 加入 NaOH 与

表 7-5-2 黄杉TMP以不同用量 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白的残液浓度与漂后白度的比较

漂剂用量 (%)	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.0	2.0	4.0
	NaOH	1.5	2.0	4.0
	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	3.0	3.0	3.0
	$\text{MgSO}_4$	0.05	0.05	0.05
pH变化 残液中含 $\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	初始	10.7	10.7	11.0
	漂白3h	8.4	8.1	9.0
	漂1.5h	0.08	0.35	0.69
	漂3h	0.05	0.19	0.45
残液中含总碱 (以NaOH计) (%)	漂1.5h	0.12	0.11	0.26
	漂3h	0.08	0.06	0.18
白度变化(度)	未漂浆	45.3	45.3	45.3
	$\text{H}_2\text{O}_2$ 漂1.5h	50.0	56.6	69.2
	$\text{H}_2\text{O}_2$ 漂3h	49.0	57.3	70.1
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 漂	55.3	62.4	71.1

漂白条件: 浆液12%, 温度60℃, 以0.2% DTPA在3%浆液时预处理, 二段漂白用1%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  与0.5% 三聚磷酸钠。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  既调节 pH 值, 也维持漂白过程的反应稳定, 有效地消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。随着漂白过程碱的消耗, pH 值逐渐下降,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应也减慢, 在漂白后期浆中仍残留微量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。为充分有效地利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂剂, 合理的做法是将漂后浆洗涤过滤的滤液循环回用。

在  $\text{H}_2\text{O}_2$  单段漂中, 要求漂后白度越高, 则  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 NaOH 的用量相应增多, 而漂后残留的  $\text{H}_2\text{O}_2$  与 NaOH 的浓度也越高。表 7-5-2 是对黄杉 TMP 漂白的对比。若继续用连二亚硫酸盐串联漂白, 则  $\text{H}_2\text{O}_2$  的总消耗有所下降, 而最终的白度则继续提高, 如图 7-5-6 所示。

图 7-5-7~图 7-5-9, 是三种残液循环回用的流程。因为  $\text{H}_2\text{O}_2$  是从接触纸浆就开始漂白反应, 而且初期反应很快; 在相同漂剂用量下高浓漂白的漂后白度高, 残液中漂剂浓度相对略为减小, 在高浓浆中继续过滤出滤液也难些。所以图 7-5-7

是先用低浓混合, 在进高浓漂塔前用挤浆机过滤出滤液送回混合器前的原浆。

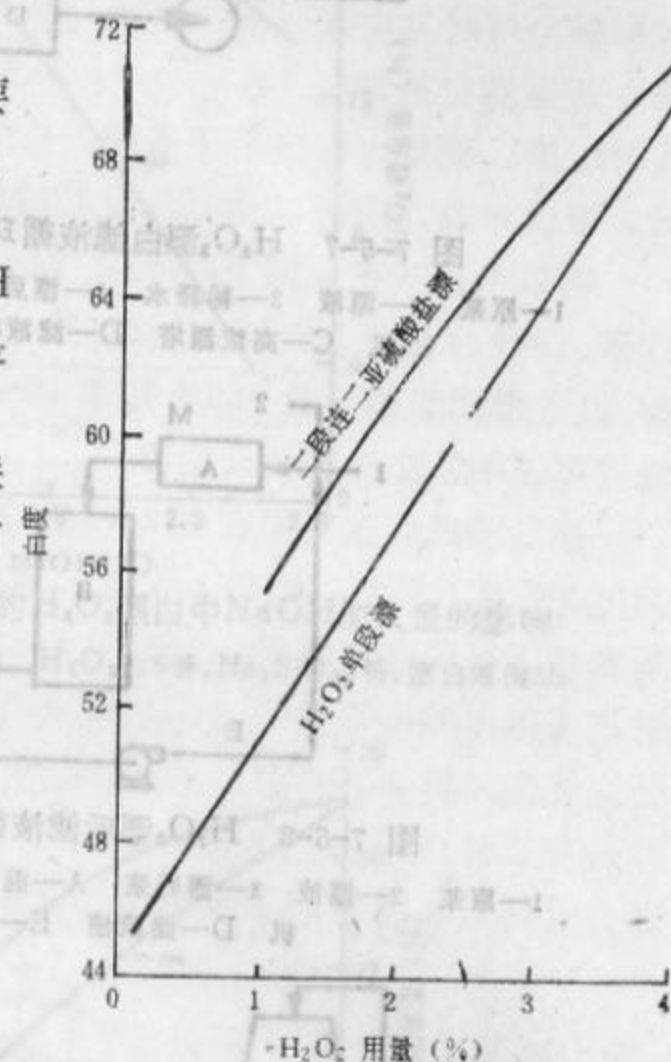


图 7-5-6 黄杉TMP的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂剂用量与白度变化关系 (漂白条件见表 7-5-2)



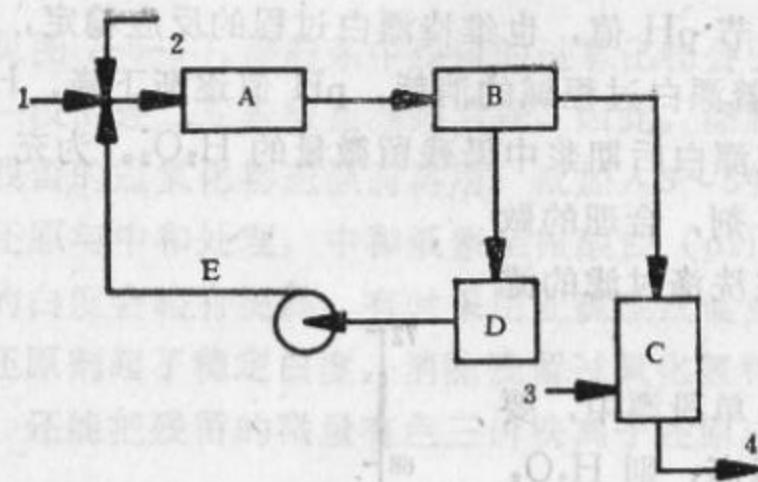


图 7-5-7  $H_2O_2$ 漂白滤液循环回用流程之一

1—原浆 2—漂液 3—稀释水 4—漂后浆 A—混合器 B—挤浆机 C—高浓漂塔 D—滤液槽 E—循环回用

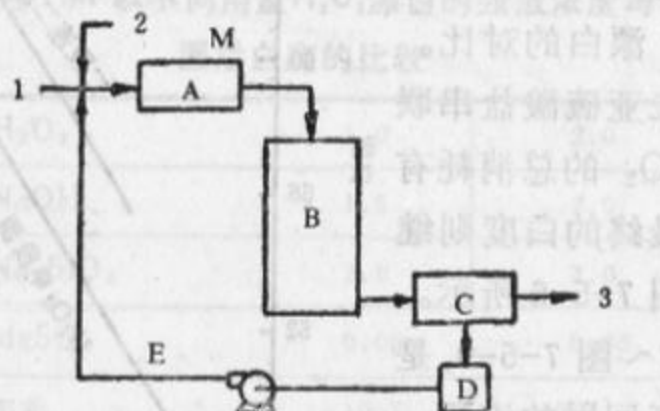


图 7-5-8  $H_2O_2$ 漂后滤液循环回用流程之二

1—原浆 2—漂液 3—漂后浆 A—混合器 B—漂塔 C—挤浆机 D—滤液槽 E—循环回用

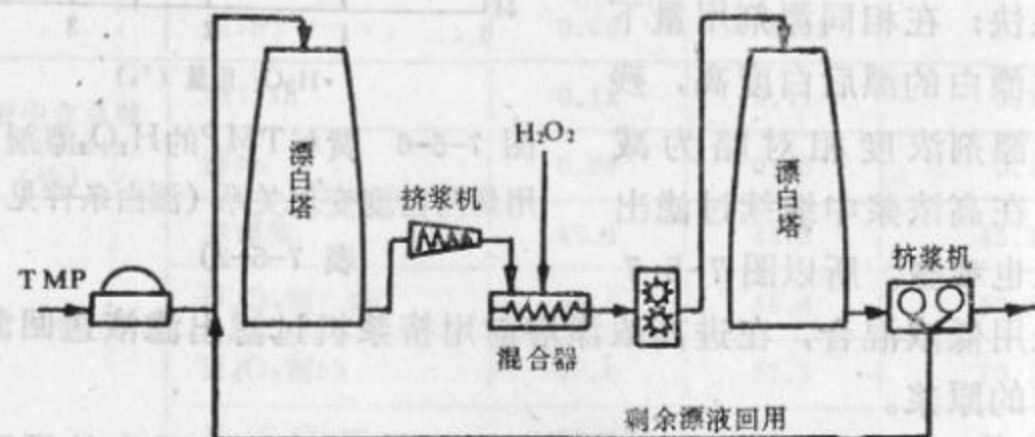


图 7-5-9  $H_2O_2$ 漂后滤液循环回用流程之三

在  $H_2O_2$  漂白中, 不同的  $NaOH$  与  $Na_2SiO_3$  加入量对漂后白度与残液中  $H_2O_2$  浓度的影响, 分别见图 7-5-10 与图 7-5-11。

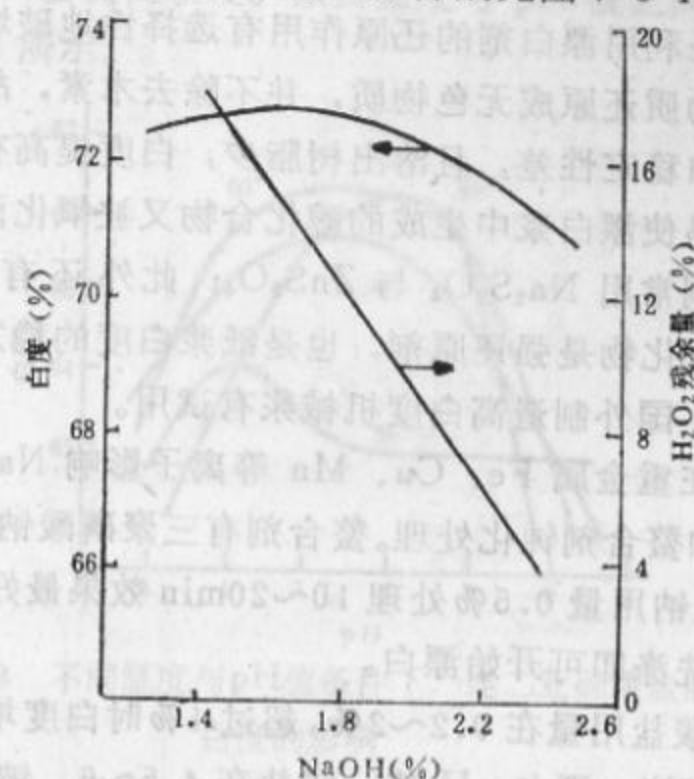


图 7-5-10 南方松GW的 $H_2O_2$ 漂白中 $NaOH$ 加入量的影响

漂白条件: 浆液16%, 温度52℃,  $H_2O_2$ 1.5%,  $Na_2SiO_3$ 5%, 漂白时间3h

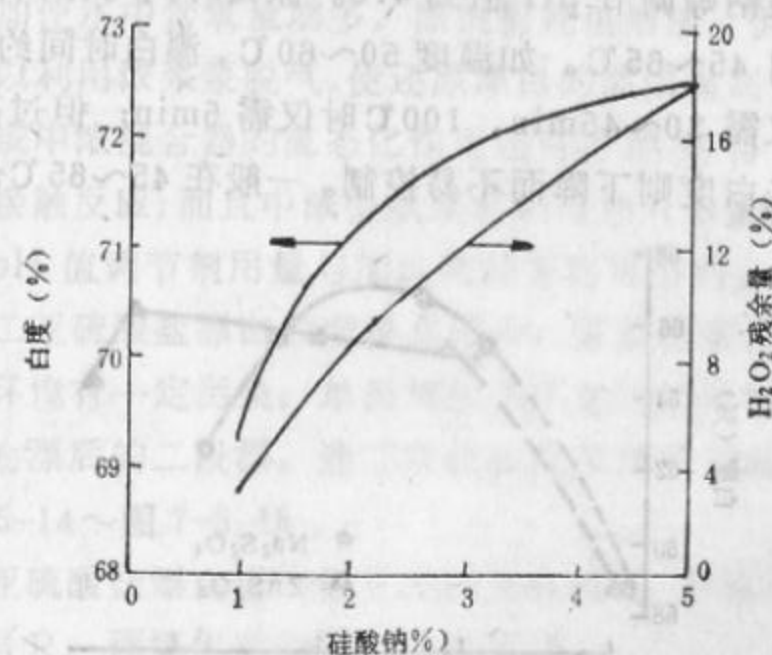


图 7-5-11 南方松GW的 $H_2O_2$ 漂白中 $Na_2SiO_3$ 加入量的影响

漂白条件: 浆液16%, 温度52℃,  $H_2O_2$ 1.5%

### (三) 机械浆的还原漂白

还原漂白是利用漂白剂的还原作用有选择性地破坏浆中发色基团或将有色物质还原成无色物质，并不除去木素，故漂白得率高。但还原漂白稳定性差，且溶出树脂少，白度提高有限，漂后浆接触空气时易使漂白浆中生成的醇化合物又被氧化而使纸浆返黄。还原漂白剂常用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  与  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$ ；此外还有  $\text{NaBH}_4$  和  $\text{KBH}_4$  等。硼氢化物是强还原剂，也是纸浆白度的稳定剂，效果好，但价格高，国外制造高白度机械浆有试用。

纸浆中存在重金属 Fe、Cu、Mn 等离子影响  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  漂白效果，漂前应加螯合剂钝化处理。螯合剂有三聚磷酸钠、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  等，以三聚磷酸钠用量 0.5% 处理 10~20min 效果最好。螯合剂处理后可以不经洗涤即可开始漂白。

连二亚硫酸盐用量在 0.2~2%，超过 1% 时白度增加已较少，超过 2% 更不经济。漂白 pH 值：锌盐在 4.5~6，钠盐在 6~7 弱酸性下可获较高白度，如图 7-5-12 所示。按本等机械浆酸性过高可用碳酸钠等调节 pH 值到 4.5。漂白时间与漂白温度成反比，普遍采用 45~65℃。如温度 50~60℃，漂白时间约 60min；65~75℃ 时仅需 30~45min，100℃ 时仅需 5min；但过高温下漂白时间过长白度则下降而不易控制。一般在 45~65℃ 温度下漂

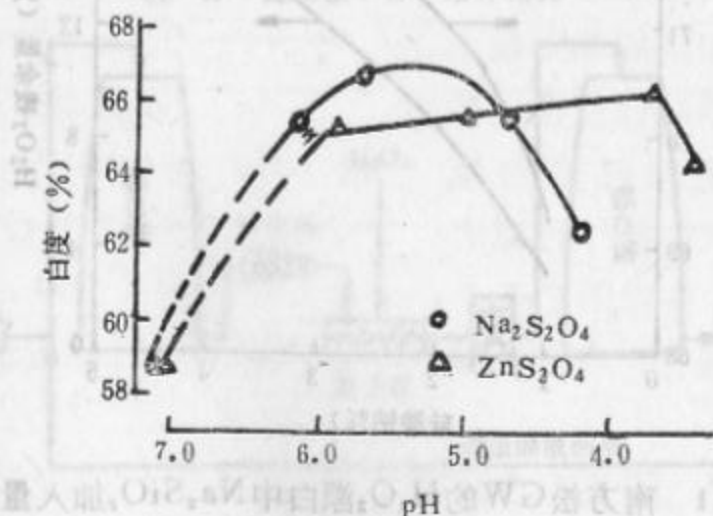


图 7-5-12  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  与  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  漂白 GW 的 pH 值与白度增值的对比

白 10~15min 即可达到最终白度的 75% 左右，20min 内可达 90%，以后白度提高较慢。漂白温度与 pH 值之间有最佳关系，如图 7-5-13 所示。

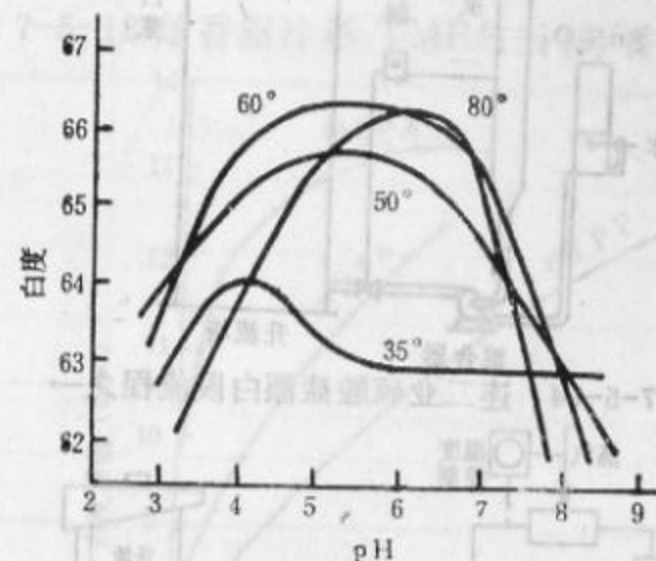


图 7-5-13 不同温度与 pH 值条件下，连二亚硫酸盐漂白 GW 对白度的影响

过去纸浆均在 2~5% 的低浓下漂白，一般略低于 4%；因为浓度提高则浆中含空气量增加而使漂剂被氧化，而浓度过低又因浆中水分增加使水中含氧量增多，漂剂损耗也增加。但新发展的中浓技术可以利用浓浆泵脱气，使还原漂白的浆浓提高到 10~15%，中浓浆泵或中浓混合器的流态化作用还可将漂剂与浆混合更均匀，增加接触反应；而且中浓使纸浆容积与加入水量减小，漂剂、螯合剂、pH 值调节剂用量与加温能耗等均可节约。

用连二亚硫酸盐漂白白度提高较少，浆易返黄，对设备有腐蚀性，对环境有一定污染；单段漂效果不如过氧化物漂白，多用于过氧化物漂后的二段漂。连二亚硫酸盐漂白用升流塔，典型流程如图 7-5-14~图 7-5-15。

连二亚硫酸盐漂白段的代号国际上有用 R、H 或 HS 者，本手册采用代号 R；硼氢化合物漂白用代号 B。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  分别漂白 GW 与 TMP 时，在同样的漂剂用量下其白度增值见图 7-5-16 之对比。



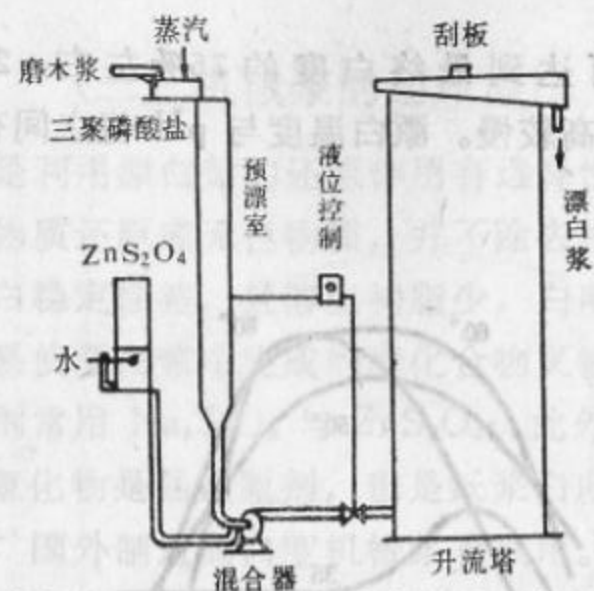


图 7-5-14 连二亚硫酸盐漂白段流程之一

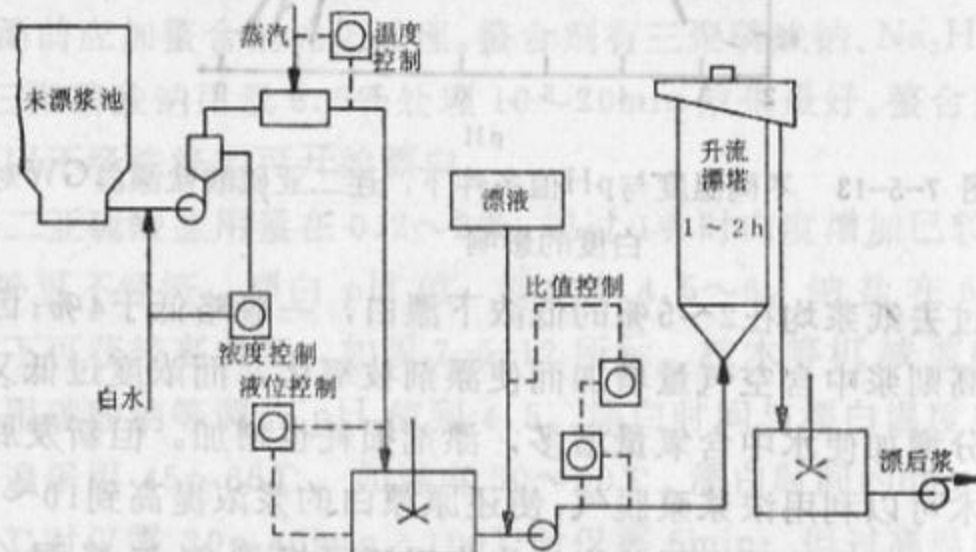


图 7-5-15 连二亚硫酸盐漂白段流程之二

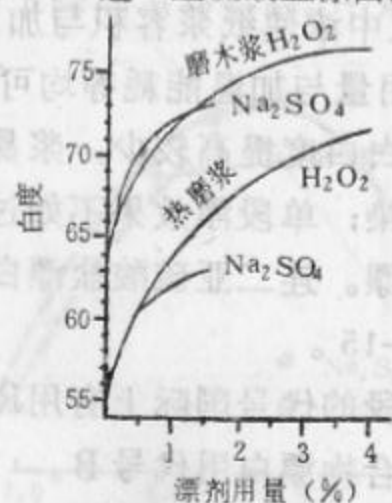


图 7-5-16  $H_2O_2$ 与 $Na_2S_2O_4$ 分别漂白欧洲松GW与TMP的漂剂用量与白度增值的对比

连二亚硫酸盐漂白不同螯合剂用量与白度增值比较见图7-5-17。

在同样的漂剂用量下， $H_2O_2$ 氧化漂白的白度增值要比还原漂白高，图7-5-18是香脂冷杉TMP与云杉/香脂冷杉CTMP用

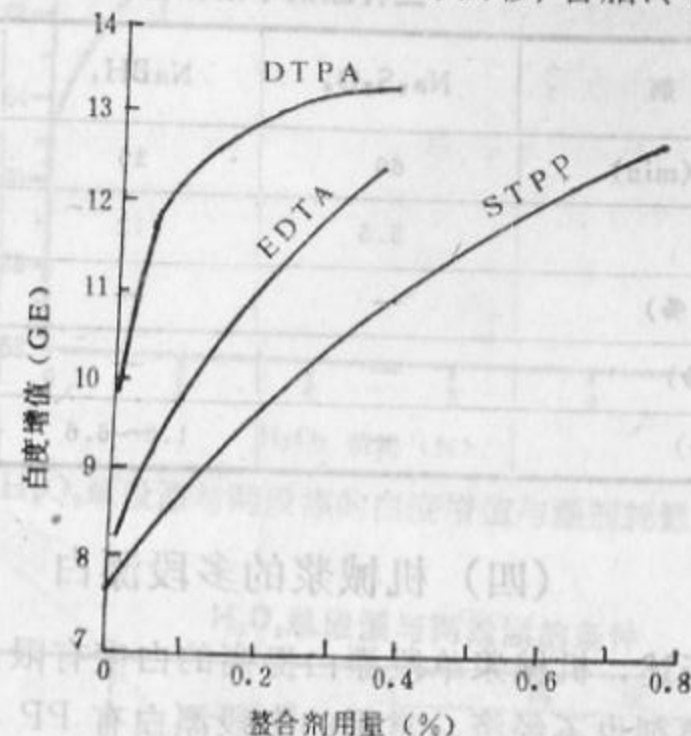


图 7-5-17 机械浆连二亚硫酸盐漂白，不同螯合剂用量白度增值比较

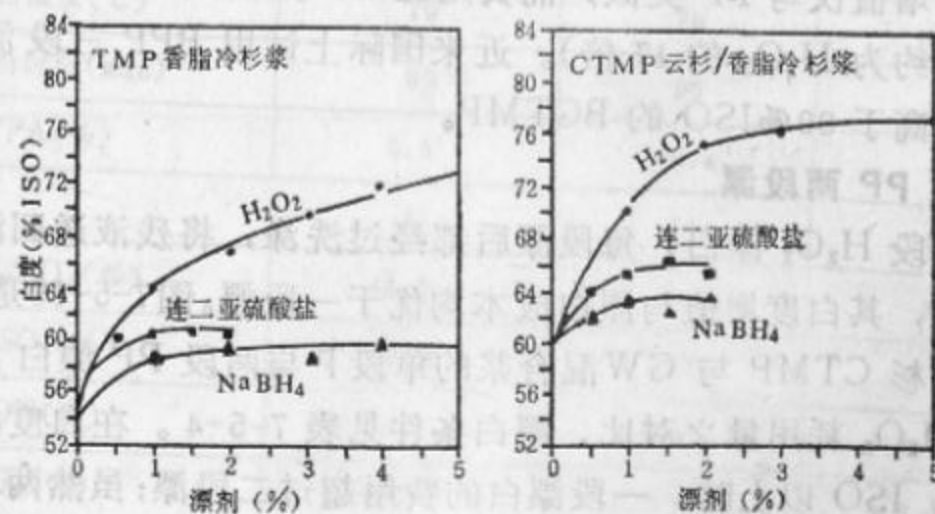


图 7-5-18 云杉/香脂冷杉TMP与CTMP用三种不同漂剂单段漂白的漂剂耗量与白度增值对比曲线 (左图: 香脂冷杉TMP, 右图云杉/香脂冷杉CTMP)

$H_2O_2$ 、 $Na_2S_2O_4$  与  $NaBH_4$  单段漂白的白度增值曲线;漂前均在浆浓 3% 与 60℃ 下用 0.5% DTPA 预处理 30min, 漂白时均为浆浓 10% 与 70℃ 温度, 其余漂白条件对比见表 7-5-3。

表 7-5-3 三种漂剂单段漂白其余条件

漂 剂	$Na_2S_2O_4$	$NaBH_4$	$H_2O_2$
漂白时间 (min)	60	30	60
pH	5.5	12	11
$Na_2SiO_3$ (%)	—	—	3.0
$MgSO_4$ (%)	—	—	0.05
$NaOH$ (%)	—	1.6~6.6	0.6~4.25

#### (四) 机械浆的多段漂白

如前所述, 机械浆单段漂白提高的白度有限, 在单段漂中加入过多的漂剂也不经济。常用的多段漂白有 PP 与 PR 两种; RP 不如 PR; BP 虽然白度增值高于 PP, 但漂白费用约费一倍; PB 的白度增值仅与 PP 类似, 而费用比 BP 更贵 ( $NaBH_4$  的国际市场价格约为  $H_2O_2$  的 17 倍)。近来国际上试用 BPP 三段漂以获得白度高于 80% ISO 的 BCTMP。

##### 1. PP 两段漂

两段  $H_2O_2$  漂白, 每段漂后都经过洗涤, 将残液送回漂前循环利用, 其白度增值与漂白成本均优于一段漂。图 7-5-19 是云杉/香脂冷杉 CTMP 与 GW 混合浆的单段 P 与两段 PP 漂白白度增值与  $H_2O_2$  耗用量之对比, 漂白条件见表 7-5-4。在白度漂至约 72.5% ISO 以上时, 一段漂白的费用超过二段漂; 虽然两段漂的投资要高些。

##### 2. PR 两段漂与 PPR 三段漂

$H_2O_2$  与  $Na_2S_2O_4$  两段漂是当前机械浆普遍采用的漂白方法,

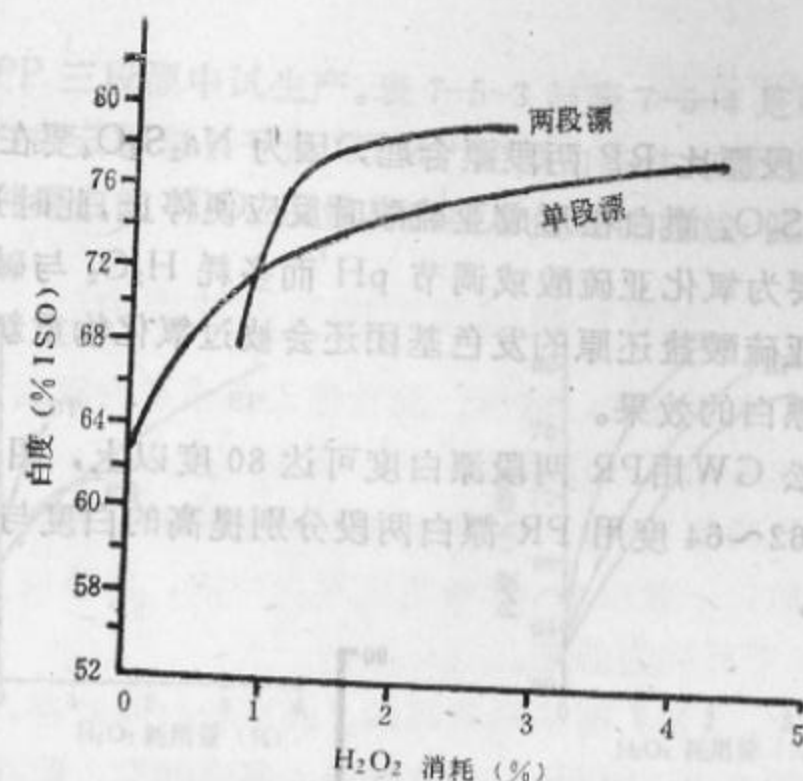


图 7-5-19  $H_2O_2$  单段漂与两段漂的白度增值与漂剂耗量对比曲线

表 7-5-4

$H_2O_2$  单段漂与两段漂的条件

漂白段数	单段漂	两 段 漂	
		一 段	二 段
漂白浆液 (%)	10	10	20
漂白温度 (°C)	70	70	70
漂白时间 (min)	60	90	90
DTPA (%)	0.5	0.4	—
pH	11	11	11
$Na_2SiO_3$ (%)	3.0	3.0	3.0
$MgSO_4$ (%)	0.05	0.05	0.05
$NaOH$ (%)	0.6~4.25	1.2~1.7	1.6~2.8
$H_2O_2$ (%)	见图 7-5-10	0.3~1.7	0.7~3.3

最适用于 GW, 白度增值可达 20% G·E。PR 两段漂可比过氧化物单段漂节约过氧化物用量 25% 以上; 裂断长与撕裂因子也有所



提高。

PR 两段漂比 RP 两段漂合理, 因为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  要在弱酸性下漂白,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  漂白在形成亚硫酸时反应便停止, 此时进行  $\text{H}_2\text{O}_2$  二段漂白要为氧化亚硫酸或调节 pH 而多耗  $\text{H}_2\text{O}_2$  与碱; 一段漂中被连二亚硫酸盐还原的发色基团还会被过氧化物重新氧化而抵消了还原漂白的效果。

欧洲松 GW 用 PR 两段漂白度可达 80 度以上, 图 7-5-20 是原浆白度 62~64 度用 PR 漂白两段分别提高的白度与漂剂用量关系曲线。

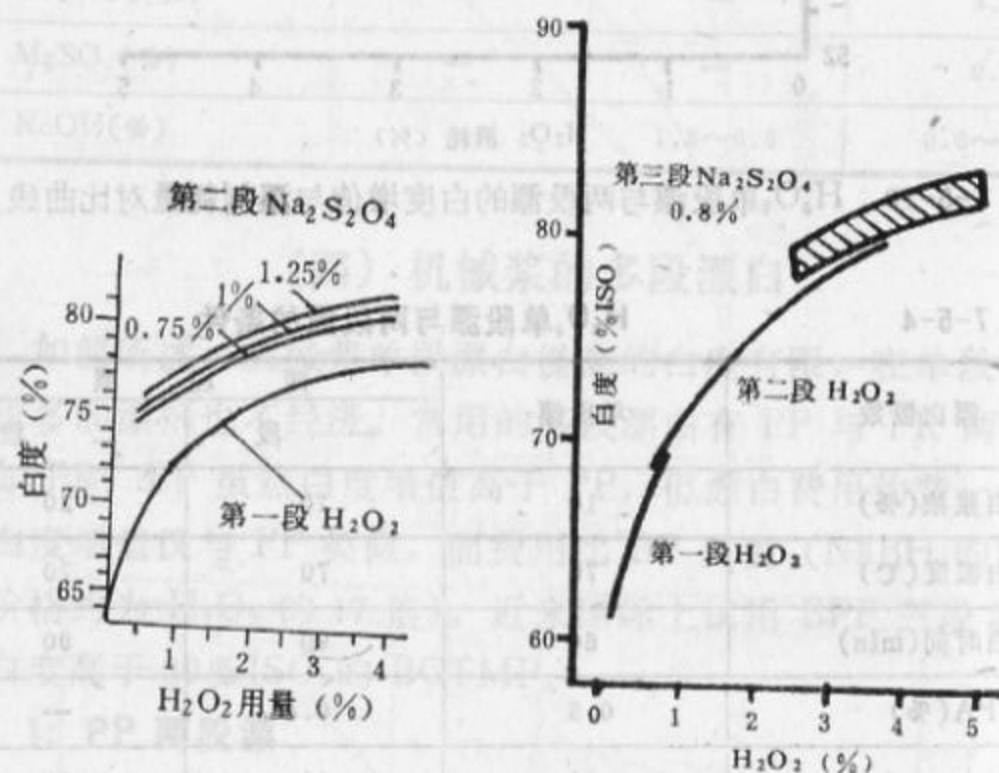


图 7-5-20 欧洲松 GW 的 P 一段漂与 PR 两段漂的白度增值与漂剂用量关系曲线

图 7-5-21 CTMP 的 PPR 三段漂的白度增值与漂剂消耗关系曲线

CTMP 采用 PPR 三段漂的白度也可超过 80% ISO, 如图 7-5-21 所示。

### 3. BPP 三段漂

为要求 BCTMP 白度在 80% ISO 以上并能减少  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量,

曾进行 BPP 三段漂中试生产。表 7-5-3 与表 7-5-4 是 BPP、PBP 与 PP 漂白白云杉与小干松 CTMP 的漂白条件与漂剂用量, 图 7-5-22 是三种漂白的  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量与白度增值对比曲线; 但 BPP 漂白

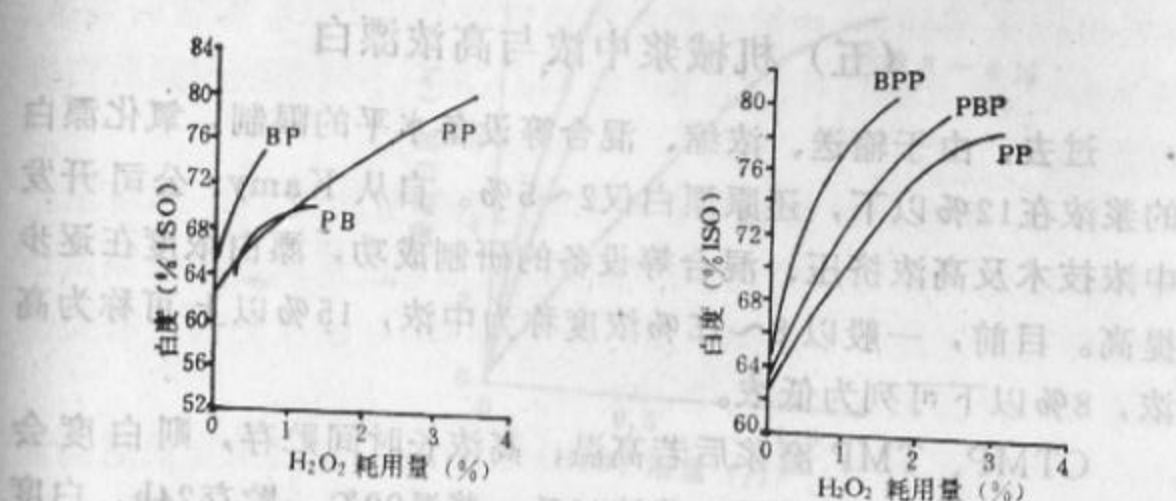


图 7-5-22 BPP、PBP 三段漂与 PP 两段漂的  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量与白度增值对比曲线 (三段漂条件见表 7-5-5, 两段漂条件见表 7-5-4, 浆种: 白云杉与小干松 CTMP)

表 7-5-5 BPP、PBP 三段漂的漂白条件与各种漂剂用量

漂白方法	三段漂		
	B	P	P
浓度 (%)	10	10	10
温度 (°C)	70	70	70
时间 (min)	30	150	150
DTPA (%)	0.4	—	—
pH	—	11	11
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	3.0	3.0	3.0
$\text{MgSO}_4$ (%)	0.05	0.05	0.05
$\text{NaOH}$ (%)	—	0.7~3.4	1.0~1.5
$\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	—	0.3~1.7	0.7~3.3
$\text{NaBH}_4$ (%)	0.5	—	—

费用则比 PP 约高一倍。

已报道采用 BPP 三段漂白机械浆白度最高已可达 87~88% BCAN。

### (五) 机械浆中浓与高浓漂白

过去, 由于输送、浓缩、混合等设备水平的限制, 氧化漂白的浆浓在 12% 以下, 还原漂白仅 2~5%。自从 Kamyr 公司开发中浓技术及高浓挤压、混合等设备的研制成功, 漂白浓度在逐步提高。目前, 一般以 8~15% 浓度称为中浓, 15% 以上可称为高浓, 8% 以下可列为低浓。

CTMP、TMP 磨浆后若高温、高浓长时间贮存, 则白度会下降, 如图 7-5-23 所示。浆浓 40%, 浆温 90℃, 贮存 24h, 白度可能降低 6~7% (ISO)。应先稀释成中浓进行筛选, 再进行中浓或高浓漂白; 即可以适当降温与缩短贮存时间, 又可使漂前洗涤减少浆中金属离子与可溶性固形物, 有利于提高白度与降低漂耗。

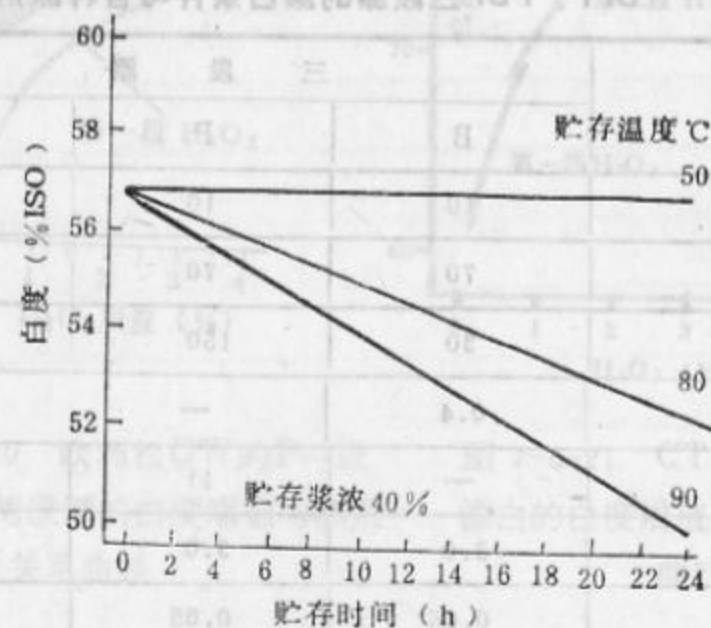


图 7-5-23 机械浆高温高浓贮存白度降低

中浓  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  漂白, 可比低浓漂白每吨浆节省漂剂 3~5kg。在 10~30% 浆浓范围用  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白, 白度增值与漂剂耗量基本成

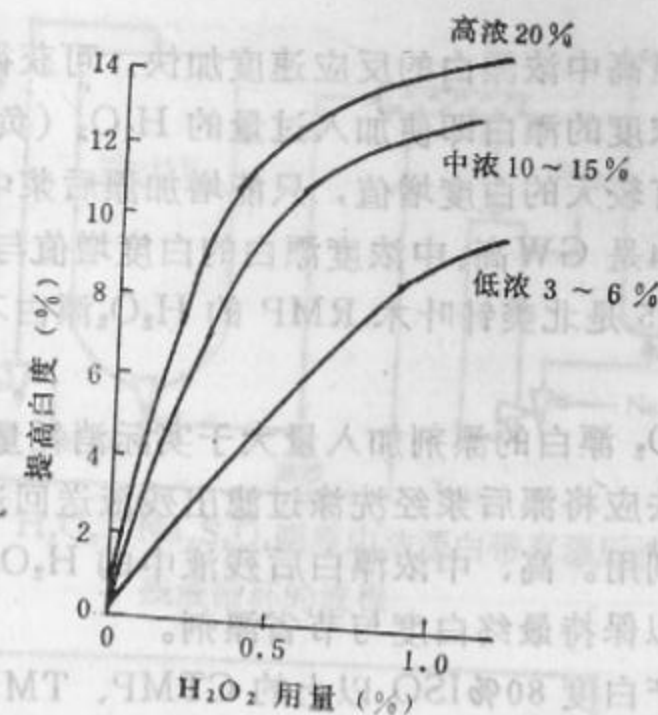


图 7-5-24 高、中浓  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白 GW 的白度增值与漂剂用量的关系

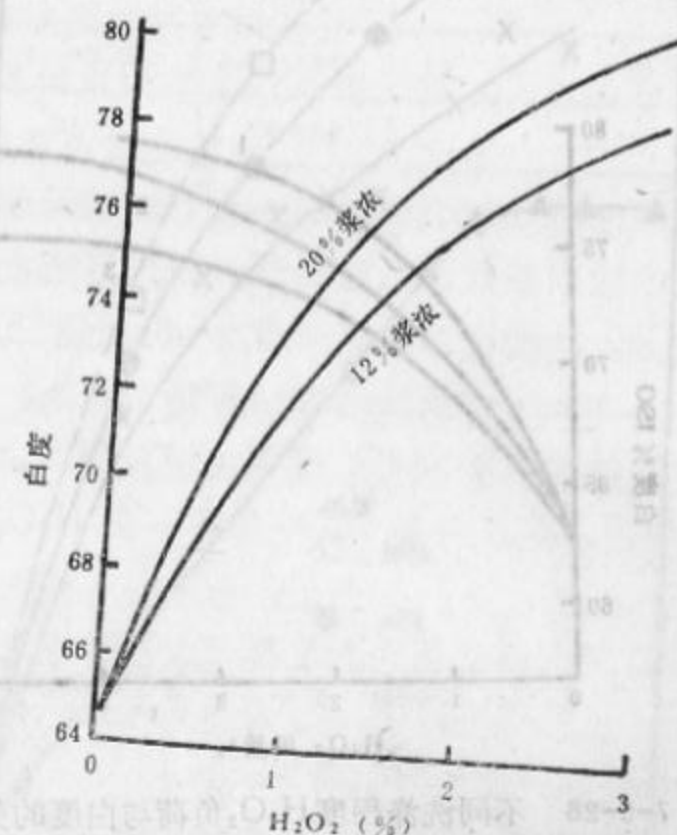


图 7-5-25 北美针叶木 RMP 不同浆浓漂白的  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量与漂后白度的关系



正比,但高中浓漂白的反应速度加快,可获得较高的最终白度;而较低浓度的漂白即使加入过量的  $H_2O_2$  (负荷),也难以在单段漂白中有较大的白度增值,只能增加漂后浆中的残余  $H_2O_2$  浓度。图7-5-24是 GW高、中浓度漂白的白度增值与  $H_2O_2$  用量的关系。图7-5-25是北美针叶木 RMP 的  $H_2O_2$  漂白不同浆浓与漂后白度的关系。

$H_2O_2$  漂白的漂剂加入量大于实际消耗量如图7-5-25所示,合理做法应将漂后浆经洗涤过滤出残液送回进浆或前一段漂白逆流循环利用。高、中浓漂白后残液中的  $H_2O_2$  浓度更高,需要彻底洗涤以保持最终白度与节省漂剂。

生产白度 80%ISO 以上的 CTMP、TMP 优质浆宜采用高浓漂白;白度在 80%ISO 左右者可采用中浓漂白,并结合漂白前后的彻底洗涤。图7-5-26是不同洗涤程度的  $H_2O_2$  负荷与白度的关系。

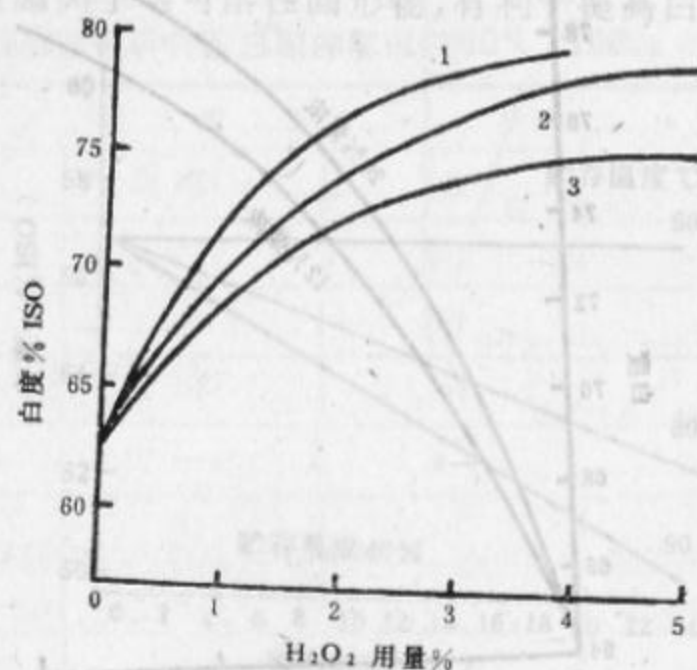


图 7-5-26 不同洗涤程度  $H_2O_2$  负荷与白度的关系

1—彻底洗涤残液循环 2—优良洗涤(残留可溶物 10%)  
3—不良洗涤(残留可溶物 25%)

机械浆中浓漂白可以利用中浓浆泵兼作漂剂混合器直接将混

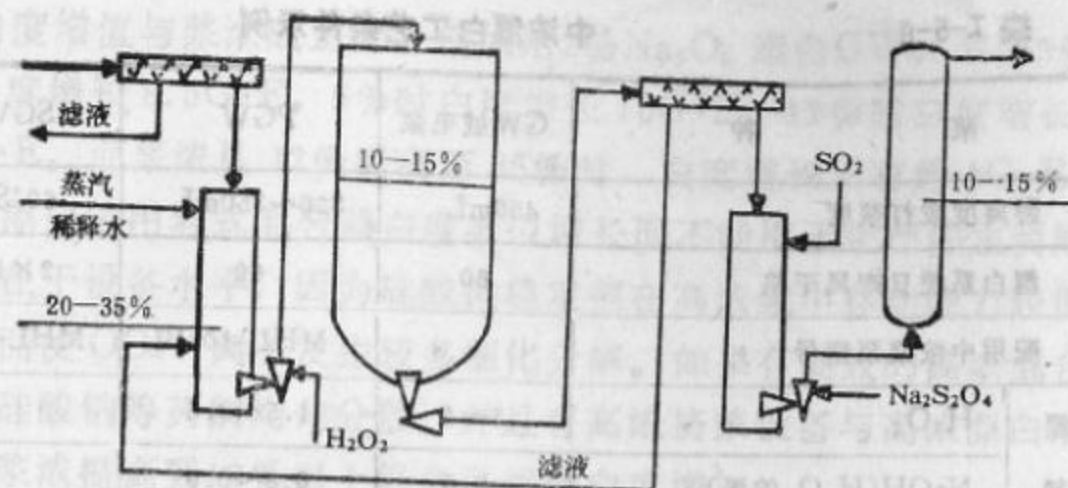


图 7-5-27  $H_2O_2$  与  $Na_2S_2O_4$  两段中浓漂白带有漂后洗涤残液循环的流程

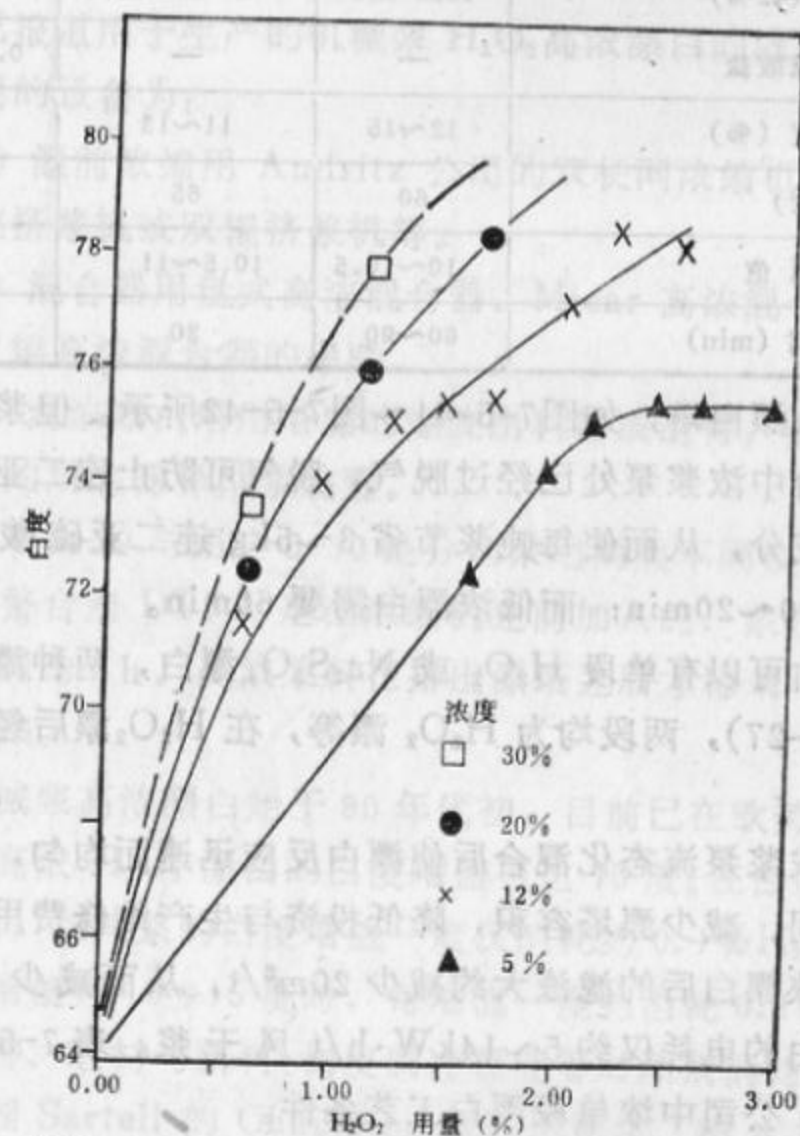


图 7-5-28 不同浆浓的  $H_2O_2$  漂白白度增值曲线对比

表 7-5-6

中浓漂白工艺条件示例

浆种	GW 绒毛浆	PGW	SGW
游离度或打浆度	450mL	320~350mL	60*SR
漂白系统日产风干浆	60	60	2×190
配用中浓浆泵型号		MHL-10-BI	MHL-10
漂 剂 用 量 (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3~4	1.5~2.5
	NaOH(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的%)	0.5	0.8~0.9
	水玻璃(43%)	3~4	2~3
	水玻璃(42%)	0.5~0.7	0.3
	连二亚硫酸盐	—	—
漂 白 条 件	纸浆浓度(%)	12~15	11~13
	温度(℃)	60	65
	开始 pH 值	10~10.5	10.5~11
	漂白时间(min)	60~90	20

合后浆料泵入漂白塔,如图7-5-41~图7-5-42所示。但浆料应在流程的前一台中浓浆泵处已经过脱气,脱气可防止连二亚硫酸盐氧化成无效成分,从而使每吨浆节省3~5kg连二亚硫酸盐,漂白时间减至10~20min;而低浓漂白需要60min。

中浓漂白可以有单段 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 漂白,两种漂剂两段漂(如图7-5-27),两段均为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 漂等,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 漂后经洗涤使残液循环。

经过中浓浆泵流态化混合后使漂白反应迅速而均匀,从而可缩短漂白时间、减少漂塔容积,降低投资与生产维修费用。连二亚硫酸盐中浓漂白后的滤液大约减少 20m<sup>3</sup>/t,从而减少废水排放。单段漂白的电耗仅约 5~14kW·h/t 风干浆。表 7-5-6 是芬兰 Ahlstrom 公司中浓单段漂白工艺条件。

用低、中浓漂白设备进行过氧化物漂白,在12%浆浓以下,

白度增值与浆浓成正比。例如用2%Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白GW,浆浓3%时白度增长8.5G·E,5%时白度增长10G·E,12%时白度增长12G·E。而浆浓从12%提高至35%时,白度增长只有约1G·E。高浓漂白采用老式混合器白度难以增长而不能用于生产的主要原因还在于设备水平,因为硅酸钠稳定剂在高浓浆中移动能力较低,从而使OOH<sup>-</sup>离子发生较多催化分解。如果有高效的高浓混合器使硅酸钠等药剂均匀分散,并且有高浓挤浆设备与高浓漂白塔,将浆浓提高到12%以上仍有可能使白度增加。

图7-5-28是5~30%四种不同浆浓的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白的白度增值曲线对比。

已报道用于生产的机械浆H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>高浓漂白的浓度为25~28%,所采用的设备为:

① 漂前浓缩用 Andritz 公司的双长网浓缩机、Thune 公司的螺旋挤浆机或双辊挤浆机等。

② 混合器用盘式高浓混合器、Micar 高浓混合器或高浓浆泵与双辊高浓混合器的串联。

③ 高浓漂白塔用塔底的螺旋出料器或刮臂,而不是传统高浓浆塔的塔底稀释排浆装置。

图7-5-29与图7-5-30是分别采用两类不同设备的高浓漂白流程;整合剂DTPA是在浓缩机之前加入的,浆在高浓漂塔内停留时间约2h,高浓浆料在排出漂塔之后才稀释至约4%并用SC<sub>2</sub>中和。

机械浆高浓漂白始于80年代初,目前已在欧美各国生产。采用一段高浓H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>漂白的白度增值可达15度。在白度增值的最初10度内,每吨浆的白度增值一度仅消耗约0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(100%)。在白度增值为10~15度时,每增值一度约消耗0.15% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。但不同浆种、老材与新材、树皮剥净程度等对漂剂消耗量均有影响。

美国 Sartell 的 Champion 纸厂用松木、杨木和云杉生产 TMP,采用 PR 两段漂白,第一段过氧化物漂白从原浆 60G·E



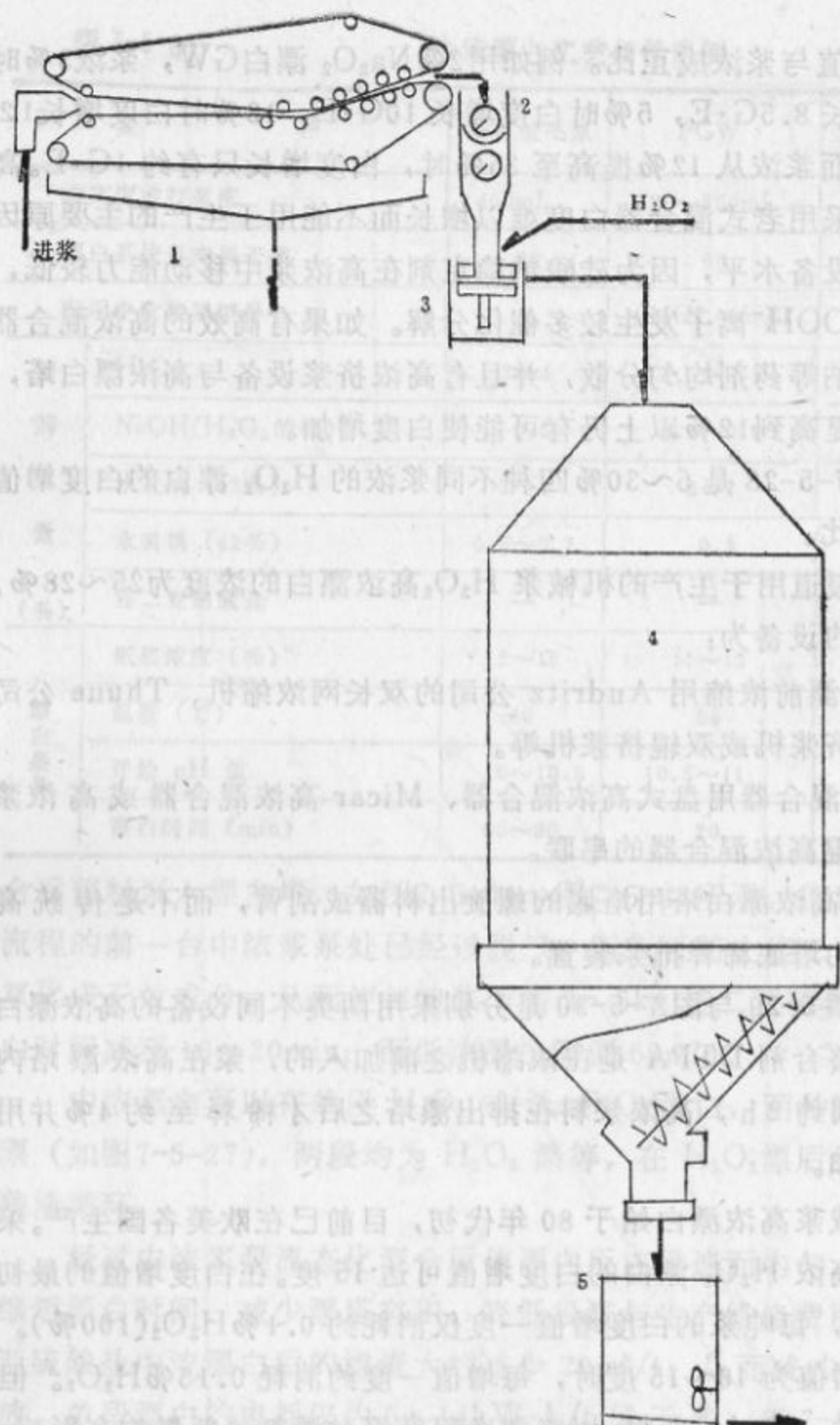


图 7-5-29 Andritz公司的高浓漂白段

1—双长网浓缩机 2—螺旋破碎输送机 3—盘式高浓混合器  
4—高浓漂白塔 5—中和浆池

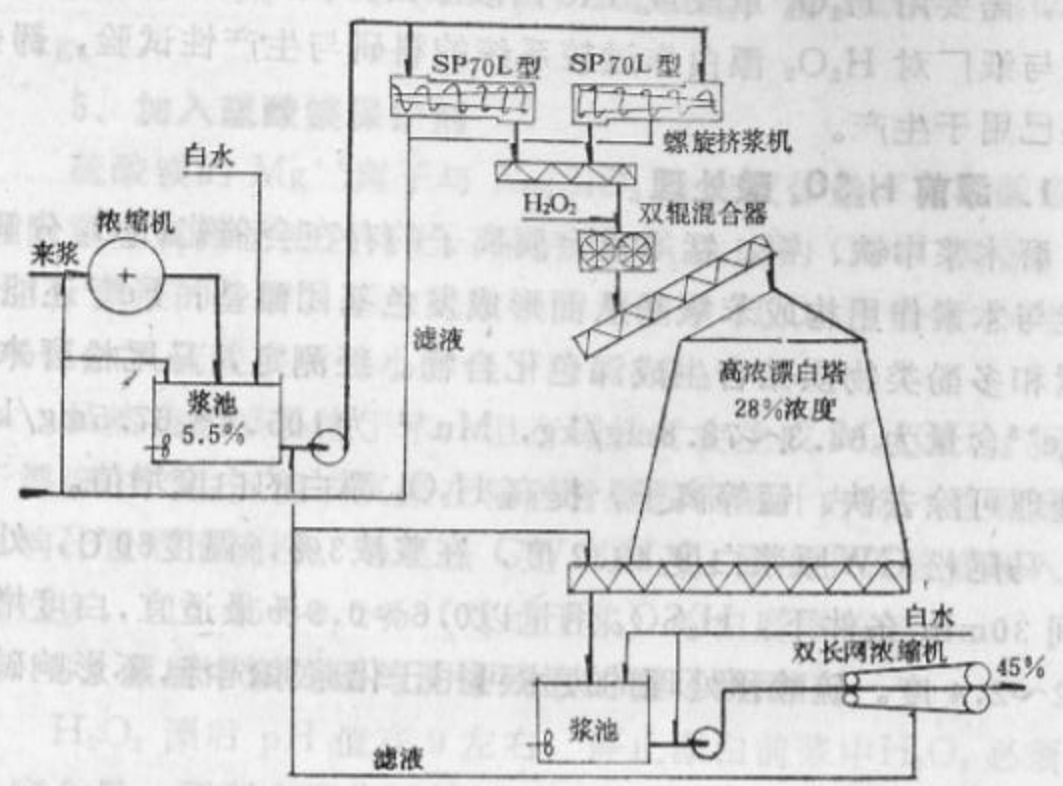


图 7-5-30 Winstone Samsung厂BCTMP的 $H_2O_2$ 高浓漂白流程

浆种：辐射松 游离度：100mL(CSF) 漂白温度：60~70℃  
能力：250 t风干浆/d

提高到69G·E，随着原料的不同，漂剂用量为每吨绝干浆的0.4~.65%。第二段连二亚硫酸盐漂白至72~73G·E的漂剂用量为每吨绝干浆的0.4%。

比较经济的漂白流程是PR两段漂，即第一段 $H_2O_2$ 高浓漂白的白度增值在10度左右，第二段连二亚硫酸盐中浓(约10%绝干浆)漂白再提高白度约5度。

## (六) 马尾松磨木浆漂白的预处理与 $H_2O_2$ 分解的控制

马尾松磨木浆白度较低，为适应生产胶印新闻纸与书刊纸的

要求,需要用  $\text{H}_2\text{O}_2$  单段或 PR 两段漂白。我国科研单位、高等院校与纸厂对  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白作过较系统的科研与生产性试验,部分结果已用于生产。

### 1. 漂前 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸处理

磨木浆中铁、铜、锰等重金属离子的存在会催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,还能与木素作用构成苯氧基从而形成发色基团醌基;  $\text{Fe}^{+3}$  还能与木素和多酚类物质结合生成深色化合物。经测定,马尾松磨木浆中  $\text{Fe}^{+3}$  含量为  $64.3 \sim 78.8 \text{ mg/kg}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  为  $105.4 \sim 67.5 \text{ mg/kg}$ 。酸处理可除去铁、锰等离子,提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白的白度增值。

马尾松 GW 原浆白度 43.2 度,在浆浓 3%,温度  $60^\circ\text{C}$ ,处理时间 30min 条件下,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量以 0.6~0.9% 最适宜,白度增值 2.2~2.4 度。硫酸预处理的废水可用于化浆浆洗涤,不影响碱回收。

### 2. DTPA/ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 混合预处理

螯合剂 DTPA 可钝化重金属离子;  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的磺化作用能增加浆的润胀能力,软化胞间层,增加木素亲水性,在提高白度的同时还可提高 GW 的耐破指数,撕裂指数与抗张指数。用 0.1% DTPA 与 2%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  混合液对 pH 为 6 的马尾松 SGW 处理 1 h,白度可提高 4.4 度。

### 3. 白土预处理

用表面活性物质白土对马尾松 SGW 进行预处理,可除去部分树脂,有利于提高白度。白土用量 10%,可提高白度 3.2 度,还可提高不透明度。但耐破、撕裂、抗张三种指数在白土用量 10% 以内略有下降。

### 4. 用 NaOH 与 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 调节 pH 值

马尾松 GW 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白试生产,原来加入 5% (对绝干浆) 的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (42°Bé 工业用),生产中发现纸机网坑等处结有硬垢;改为 3% 后,仅比用量 5% 的白度增值降低 0.2~0.3% ZBD。

NaOH 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  按 0.6:1 配比可得到最佳的漂白效果;即每吨

马尾松 GW 用  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100%) 28.33kg,用 NaOH (100%) 17kg。

### 5. 加入硫酸镁保护剂

硫酸镁的  $\text{Mg}^{++}$  离子与  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  生成胶体悬浮状硅酸镁,能吸附重金属离子使之钝化,保护  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成的  $\text{OOH}^-$  离子,控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂液的分解。不加硫酸镁的漂液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量每小时下降 5%,加入硫酸镁后每小时仅下降 0.8%。

虽然硫酸镁易溶于水,但在碱性时会生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  而悬浮于漂液中产生沉淀或沉集在输送管壁和流量计内壁,造成堵塞,影响计量的准确性。马尾松 GW 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂液中硫酸镁加入量不宜过多,以 0.05~0.2% (对绝干浆) 的白度增值较多。

### 6. 漂后中和处理与洗涤残液的循环利用

$\text{H}_2\text{O}_2$  漂后 pH 值在 9 左右,停止漂白前浆中  $\text{H}_2\text{O}_2$  必须保持一定余量,否则会发生碱性返黄。一般用  $\text{SO}_2$  中和剩余的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,中和后白度略有提高;也可以对漂后浆进行洗涤过滤,残液送回,对纸浆进行预漂,利用残余  $\text{H}_2\text{O}_2$  使马尾松 GW 中部分树脂和重金属离子溶出,减少漂白过程漂液的分解,白度约可增加 2.5 度。

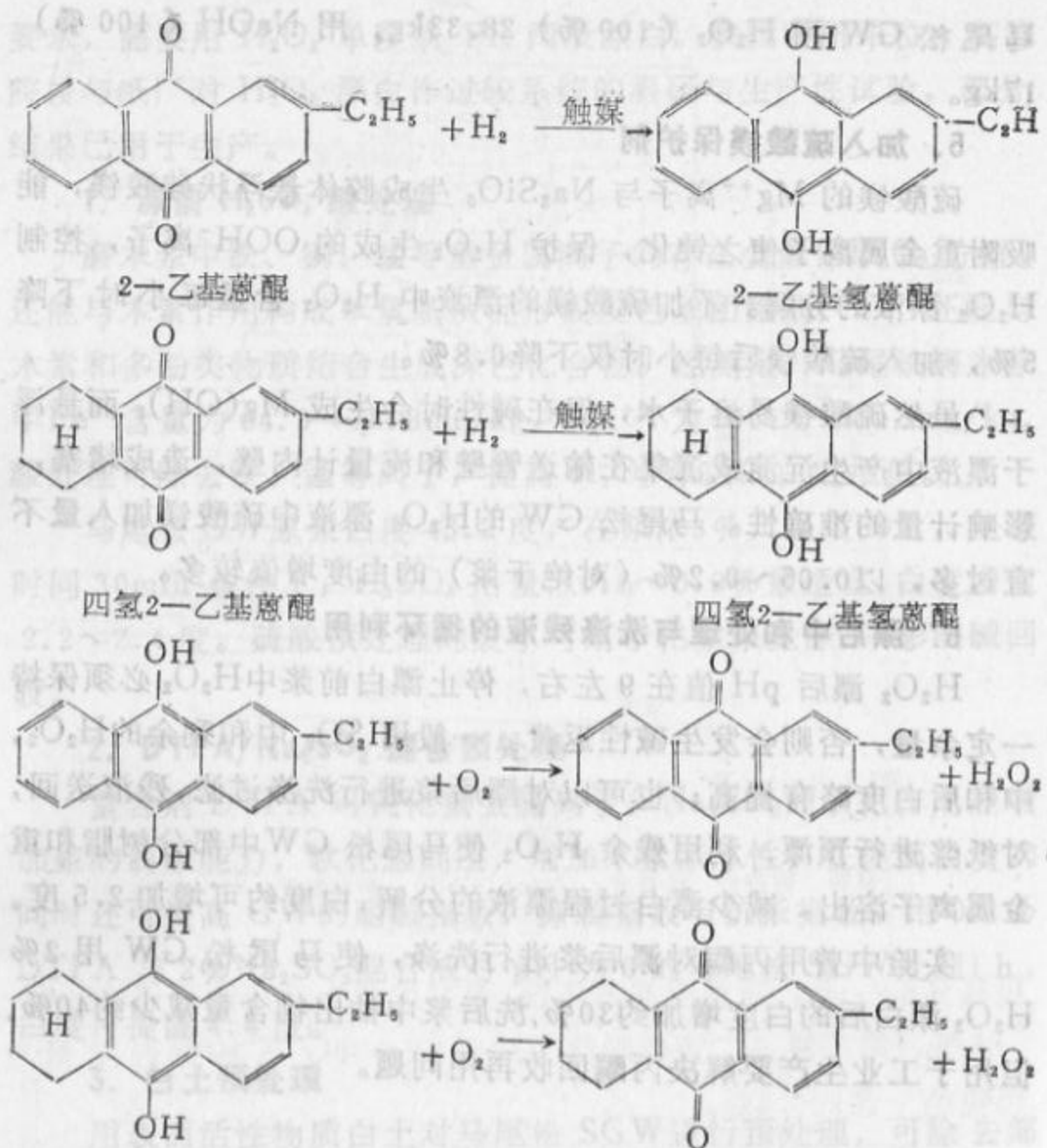
实验中曾用丙酮对漂后浆进行洗涤,使马尾松 GW 用 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白后的白度增加约 30%,洗后浆中抽出物含量减少约 40%。但用于工业生产要解决丙酮回收再用问题。

## 二、漂剂的供应与漂液的制备

### (一) $\text{H}_2\text{O}_2$ 的生产与供应

用蒽醌法生产  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,是利用化工厂食盐电解产生的氢气提纯为原料,借助于 2-乙基蒽醌或四氢-2-乙基蒽醌为工作载体,在一定条件下进行氢化反应,生成相应的氢蒽醌,后者经氧化得到  $\text{H}_2\text{O}_2$  与回收蒽醌再用;其反应过程为:





触媒采用铝镍合金粉，设备用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢制造。产品含 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度有 27.5%、35% 及 50% 等，其标准如表 7-5-7 所示。

化工部洛阳黎明化工研究院设计的年产 4000t，浓度 27.5% 的生产线及浓缩成 50% 的生产线，广州化工总公司设计院设计的氢提纯生产线等已提供国内化工厂采用。除氢气原料外，生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 所需物料有 2-乙基蒽醌、铝镍合金粉，以上两种为一次性投入后仅少量补充损耗的；其他少量物料有芳烃、氢化萘松醇、

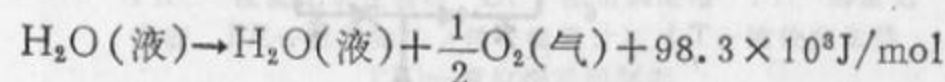
表 7-5-7

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产品浓度与质量等级标准

产品含 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度 (%)	27.5		35		50
产品等级	一级	二级	一级	二级	
外观	无色透明液体		无色透明液体		无色透明液体
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 含量 (%) ≥	27.5	27.5	35	35	50
游离酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计) (%) ≤	0.05	0.1	0.06	0.12	0.05
不挥发物含量 (%) ≤	0.1	0.2	0.12	0.24	0.1
稳定度 (%) ≥	95	90	95	90	97
依据标准	GB1616-79				JISK1463-1971 (日本标准)

活性氧化铝、磷酸、硝酸铵、碳酸钾、焦磷酸钠、银-镍触媒和纯度 ≥ 96% 的氮气等。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在爆炸性与助燃性，遇重金属盐等杂质能发生剧烈分解，并放出大量热，其反应式为：



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 长期与可燃物质接触时可产生氧化助燃作用，产品浓度上升时分解加剧，当触媒存在时更为严重。为了排除分解时产生的气体，接触的设备与容器顶部应与大气相通。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在常温下分解缓慢，当温度上升和受紫外线照射时，分解加剧；生产过程中必须加入稳定剂磷酸等。产品置阴凉处，用灰黑色避光塑料桶或铝罐包装，储运过程应避光、防晒、降温。

## (二) 过氧化物漂液的制备

过氧化物漂白的初始 pH 值应为 10~11，用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 要加碱，用 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 要加酸，或两者混合使用。适用于 GW 漂白的三种漂液可互换的配方，见本手册第七分册 339 页表 9-3-21，该表是按

过氧化氢 (100%) 用量为绝干浆的 1%，总碱 (以 NaOH 计) 为 1.58% 而配制的各种化工原料对绝干浆的 %。

国外生产的  $H_2O_2$  浓度为 50% 或 70%，大型漂白机械浆厂的  $H_2O_2$  贮槽有 26530、37900 及 49270L 容积者，由槽车运送到厂，稀释至 50%。贮放槽车与贮槽为铝制，设有通风口、视镜及安全阀等。其贮存排放装置与管路如图 7-5-31 所示。

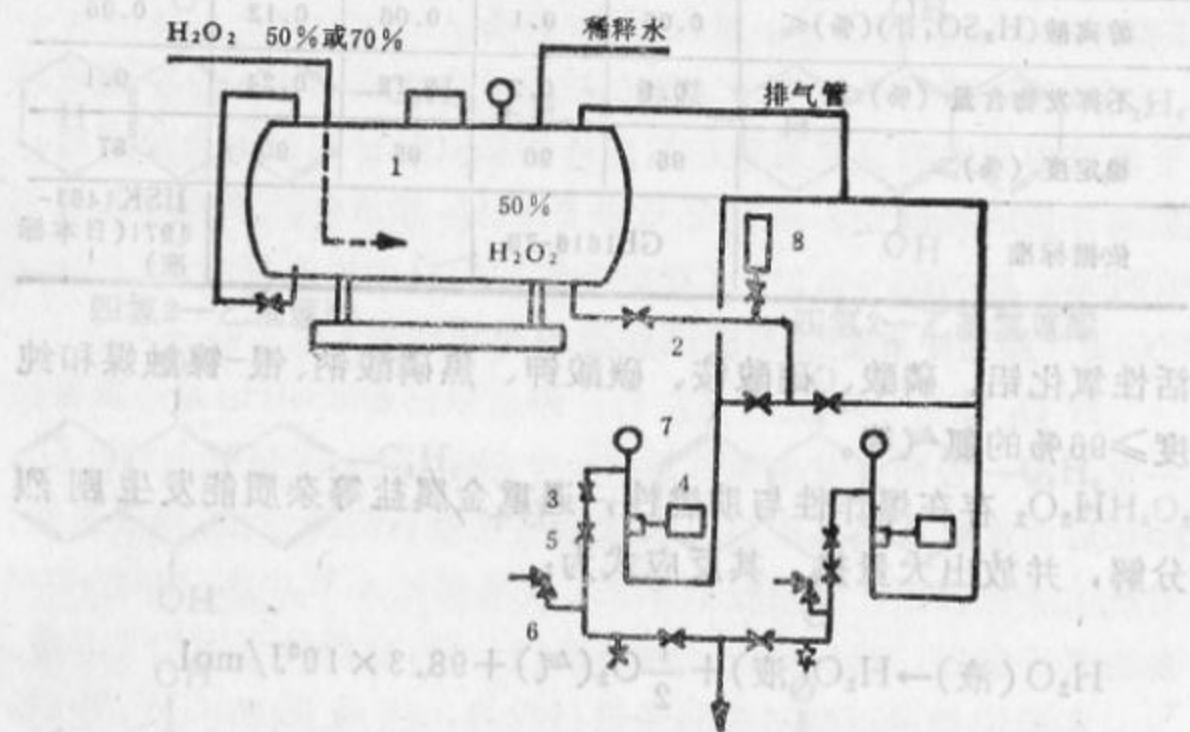


图 7-5-31  $H_2O_2$  漂剂的贮存排放装置与管路系统

1—漂剂贮罐，铝制，设通风口、视镜及安全阀 2—输送管路，铝或不锈钢制 3—球阀，铝或不锈钢制 4—往复膜计量泵 5—脉动式隔膜背压 6—安全阀 7—脉动调湿器 8—压头显示器

$H_2O_2$  使用时要稀释并与 NaOH、 $Na_2SiO_3$  及  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  等按比例配制成漂液，配制过程及其调控计量装置如图 7-5-32 所示。

$H_2O_2$  漂液制备方法是先将硫酸镁溶解，然后加入硅酸钠混合，再加碱搅拌均匀，最后加  $H_2O_2$ ；自动连续调制流程见图 7-5-33。自动配制的配方比例靠高位槽或比例泵控制；加  $H_2O_2$  后应缩短贮放时间避免搅拌循环，以免  $H_2O_2$  分解损失。

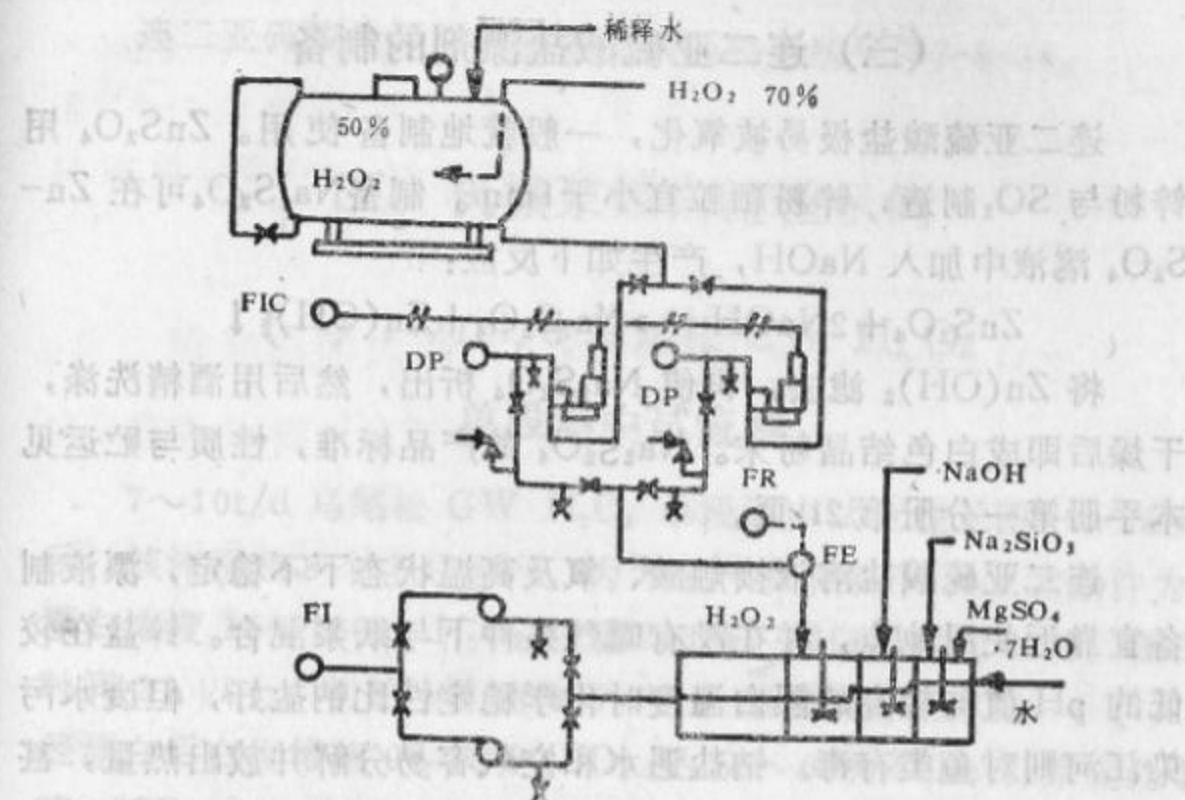


图 7-5-32  $H_2O_2$  漂液的制备及其调控系统

FI—流量指示器 (转子流量计) FIC—流量指示控制器  
FRC—流量记录控制器 DP—脉动调湿器 FR—流量记录器  
FE—流量元件 (转子流量计) LT—液位变送器  
LIC—液位指示控制器

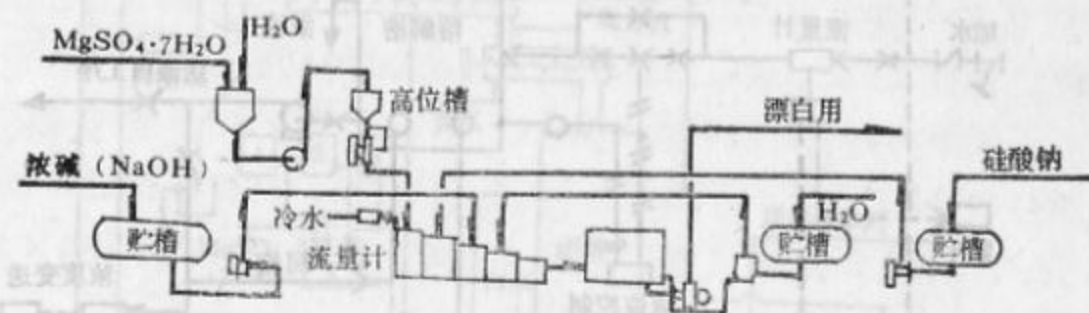


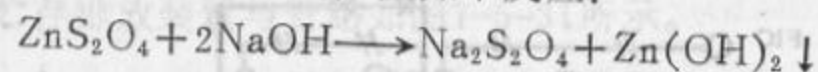
图 7-5-33  $H_2O_2$  漂液连续自动调制流程图

漂液的碱度来自硅酸钠和氢氧化钠；硅酸钠既是稳定剂，又是缓冲剂，它能使微量金属在漂白时失去活力，避免产生使过氧化物分解的催化反应；又能不断放出少量氢氧化钠以平衡 pH 值，防止 pH 值过快下降。



### (三) 连二亚硫酸盐漂剂的制备

连二亚硫酸盐极易被氧化，一般就地制备使用。 $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  用锌粉与  $\text{SO}_2$  制造，锌粉颗粒宜小于1mm。制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  可在  $\text{ZnS}_2\text{O}_4$  溶液中加入  $\text{NaOH}$ ，产生如下反应：



将  $\text{Zn(OH)}_2$  滤去，再使  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  析出，然后用酒精洗涤，干燥后即成白色结晶粉末。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  的产品标准，性质与贮运见本手册第一分册第 21 页。

连二亚硫酸盐溶液接触酸、氧及高温状态下不稳定，漂液制备宜靠近使用地点，并在没有曝气条件下与纸浆混合。锌盐在较低的 pH 值与较高的漂白温度时化学稳定性比钠盐好，但废水污染江河则对鱼类有毒。钠盐遇水和空气容易分解并放出热量，甚至会引起燃烧。钠盐在碱性时较稳定，酸性时易分解 (pH5 时分

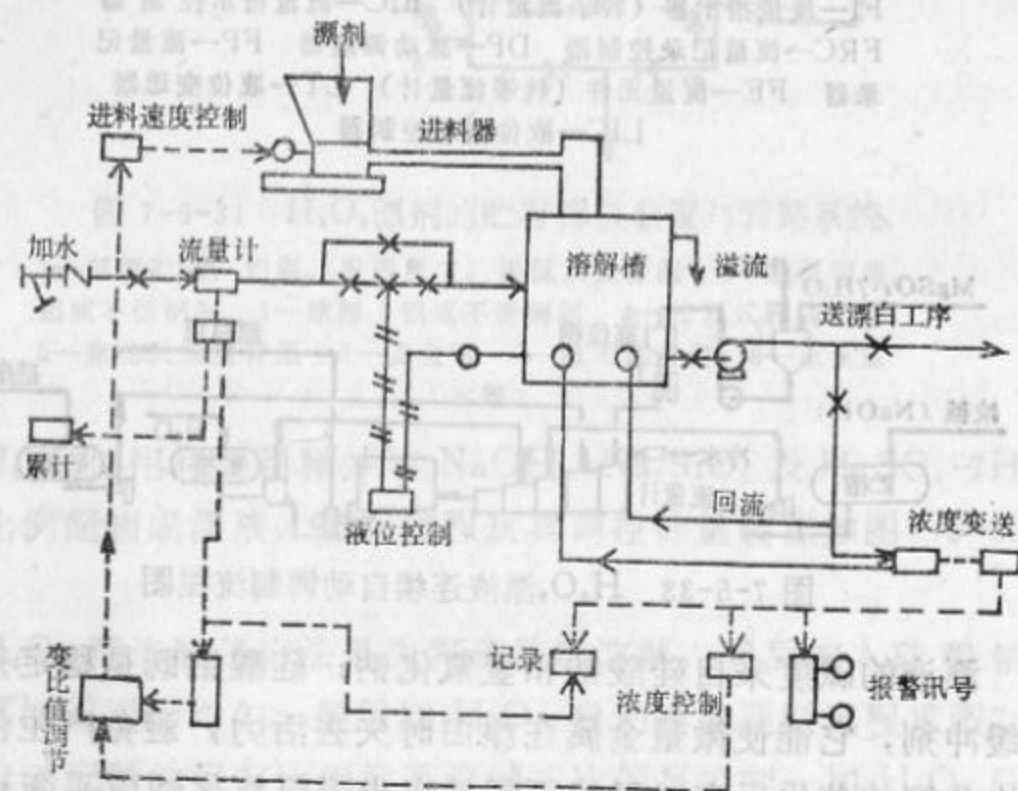


图 7-5-34 连二亚硫酸盐漂液的制备及其调控系统

解最快)。

连二亚硫酸盐漂液的制备及其调控系统见图 7-5-34。

### 三、机械浆漂白流程示例

#### (一) 7~10t/d 马尾松 GW $\text{H}_2\text{O}_2$

##### 单段漂中试流程

7~10t/d 马尾松 GW  $\text{H}_2\text{O}_2$  单段漂中试流程见图 7-5-35 所示，该流程经 8 个多月运行，为大生产摸索条件。其工艺条件为：漂白浓度 10~12%， $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 2.5%，漂白温度约 60℃，漂白时间 2 h 以上，初始 pH 值 9.5~11；漂液制备配方见一、(t)2。经漂白后白度增值 9~15% ZBD，达 55~62% ZBD；打浆度约下降 5°SR。以 25% 漂白 GW 与硫酸盐浆配比抄造胶印书刊纸，达到二号凸板纸白度 60% ZBD 的标准。

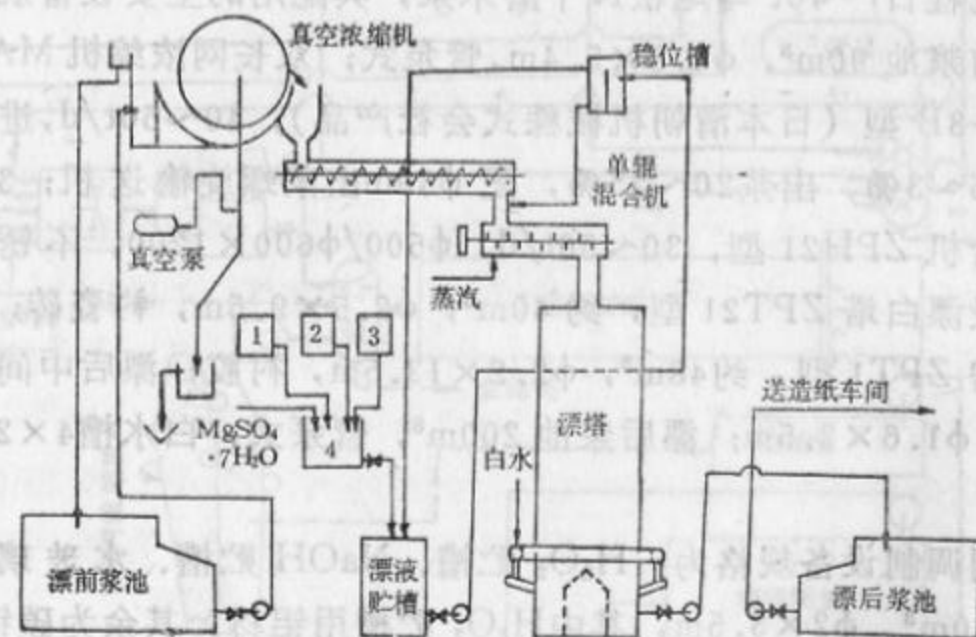


图 7-5-35 7~10t/d 马尾松 GW  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白流程

1—水玻璃槽 2—碱液槽 3— $\text{H}_2\text{O}_2$  槽 4—漂液制配槽

主要设备规格为：5m<sup>2</sup> 真空洗浆机用于漂前浓缩，出浆浓度可达15%，能力1.5~1.6t/(m<sup>2</sup>·d)，3kW；单辊混合机  $\phi 500 \times 1500$ mm，10kW；降流漂白塔  $\phi 1.6 \times 6$ m，有效容积7m<sup>3</sup>，配  $\phi 450$  推进器10kW；罗茨真空泵 ZBK11A 型，15kW，极限真空95.1kPa。

## (二) 40t/d 马尾松 GW 的 PR 两段漂白流程

图 7-5-36 是 40t/d 马尾松磨木浆两段漂白流程，未漂原浆白度46%，要求漂后达58%。漂剂原料外购后调制。

第一段漂白条件： $H_2O_2$  2%，NaOH 1.5%， $MgSO_4$  0.05%， $Na_2SiO_3$  (41°Bé) 45%，漂白浓度9~10%，漂白温度60℃，漂白时间1:40，pH 值开始10~11，终了为8.5。

第二段漂白条件： $Na_2S_2O_4$  1%， $Na_2SO_3$  1.5%， $H_2SO_4$  1%，漂白浓度3~4%，漂白温度60~65℃，漂白时间0:51~1:00，pH5~6。

本流程日产40t 马尾松风干磨木浆，其配用的主要设备规格为：漂前浆池90m<sup>3</sup>， $\phi 4.8 \times 5.4$ m，管泵式；双长网浓缩机 MAE-1200-3P 型（日本清朝机械株式会社产品），40~50t/d，进浆浓度2.5~3%，出浆20~25%，配  $\phi 300$  出浆螺旋输送机；3台双辊混合机 ZPH21 型，30~50t/d， $\phi 500/\phi 600 \times 1200$ ，不锈钢制；一段漂白塔 ZPT21 型，约40m<sup>3</sup>， $\phi 2.5 \times 9.5$ m，衬瓷砖；二段漂白塔 ZPT1 型，约48m<sup>3</sup>， $\phi 2.2 \times 13.5$ m，衬胶；漂后中间浆槽5m<sup>3</sup>， $\phi 1.6 \times 2.5$ m；漂后浆池200m<sup>3</sup>，管泵式；白水槽4×2.5×4m。

漂剂调制设备规格为： $H_2O_2$  贮槽、NaOH 贮槽、水玻璃贮槽均为10m<sup>3</sup>， $\phi 2 \times 3.5$ m，其中  $H_2O_2$  贮槽用铝材，其余为碳钢；三者均配 ZJ<sub>3</sub>R-250/80-III 型柱塞式计量泵，Q=250L/h。一段药液调配槽6m<sup>3</sup>， $\phi 2 \times 2.4$ m；一段药液贮存计量槽2只各7m<sup>3</sup>， $\phi 2$ m；硫酸、 $Na_2SO_3$  与  $Na_2S_2O_4$  三者的调制(溶解)槽各为1m<sup>3</sup>，

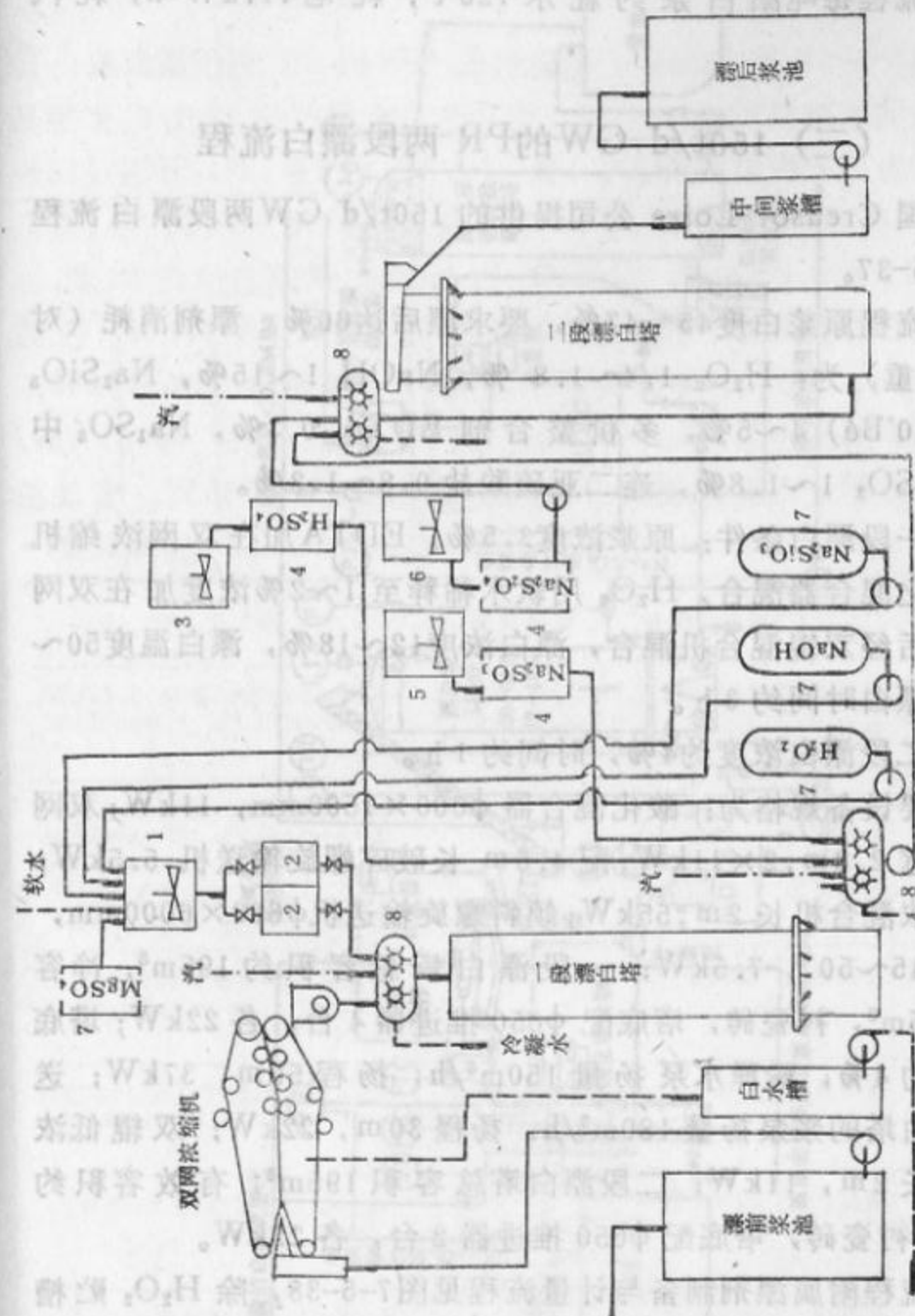


图 7-5-36 40t/d 马尾松 GW 两段漂白流程  
1—一段药液调配槽 2—一段药液贮存计量槽 3—硫酸、 $Na_2SO_3$  溶解槽 4— $Na_2S_2O_4$  溶解槽 5— $Na_2SO_3$  溶解槽 6— $Na_2S_2O_4$  溶解槽 7— $H_2O_2$  贮槽 8— $NaOH$  贮槽 9— $Na_2SiO_3$  贮槽 10—双网混合机 11—双网浓缩机



$\phi 1 \times 1.6\text{m}$ ; 三者的稳压槽均为  $0.5\text{m}^3$ ,  $\phi 800 \times 905$ ; 均用不锈钢制造。

本流程每吨漂白浆约耗水  $120\text{t}$ , 耗电  $117\text{kW}\cdot\text{h}$ , 耗汽  $2.4\text{t}$ 。

### (三) $150\text{t/d}$ GW的PR 两段漂白流程

法国 Creusot Loire 公司提供的  $150\text{t/d}$  GW两段漂白流程见图7-5-37。

本流程原浆白度  $45 \sim 47\%$ , 要求漂后达  $60\%$ 。漂剂消耗 (对绝干浆重) 为:  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1.4 \sim 1.8\%$ ,  $\text{NaOH}$   $1 \sim 15\%$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $38 \sim 40^\circ\text{Be}$ )  $4 \sim 5\%$ , 多价螯合剂 EDTA  $0.3\%$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  中溶解的  $\text{SO}_2$   $1 \sim 1.8\%$ , 连二亚硫酸盐  $0.8 \sim 1.3\%$ 。

第一段漂白条件: 原浆浓度  $3.5\%$ , EDTA加在双网浓缩机前经酸化混合器混合,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用软水稀释至  $1 \sim 2\%$  浓度加在双网浓缩机后经双辊混合机混合, 漂白浓度  $12 \sim 18\%$ , 漂白温度  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ , 漂白时间约  $3\text{h}$ 。

第二段漂白浓度约  $4\%$ , 时间约  $1\text{h}$ 。

主要设备规格为: 酸化混合器  $\phi 600 \times 1500\text{mm}$ ,  $11\text{kW}$ ; 双网浓缩机宽  $2.8\text{m}$ ,  $2 \times 11\text{kW}$ ; 配  $4.5\text{m}$  长破碎螺旋输送机,  $5.5\text{kW}$ ; 双辊高浓混合机长  $2\text{m}$ ,  $55\text{kW}$ ; 倾斜螺旋输送机  $\phi 600 \times 6000\text{mm}$ , 倾斜度  $45 \sim 50^\circ$ ,  $7.5\text{kW}$ ; 一段漂白塔总容积约  $195\text{m}^3$ , 净容积约  $165\text{m}^3$ , 衬瓷砖, 塔底配  $\phi 650$  推进器 4 台, 各  $22\text{kW}$ ; 塔底稀释至约  $4\%$ , 稀释水泵扬量  $150\text{m}^3/\text{h}$ , 扬程  $50\text{m}$ ,  $37\text{kW}$ ; 送二段漂白塔的浆泵扬量  $180\text{m}^3/\text{h}$ , 扬程  $30\text{m}$ ,  $22\text{kW}$ ; 双辊低浓混合机长  $2\text{m}$ ,  $11\text{kW}$ ; 二段漂白塔总容积  $195\text{m}^3$ , 有效容积约  $165\text{m}^3$ , 衬瓷砖, 塔底配  $\phi 650$  推进器 2 台, 各  $22\text{kW}$ 。

本流程附属漂剂制备与计量流程见图7-5-38, 除  $\text{H}_2\text{O}_2$  贮槽用铝制,  $\text{NaOH}$  贮槽用钢制外, 其余用不锈钢。各隻  $50\text{m}^3$  贮槽规格  $\phi 3.5 \times 5\text{m}$ ; 各隻  $1\text{m}^3$  工作槽规格  $\phi 850 \times 2000\text{mm}$ , 各配能调

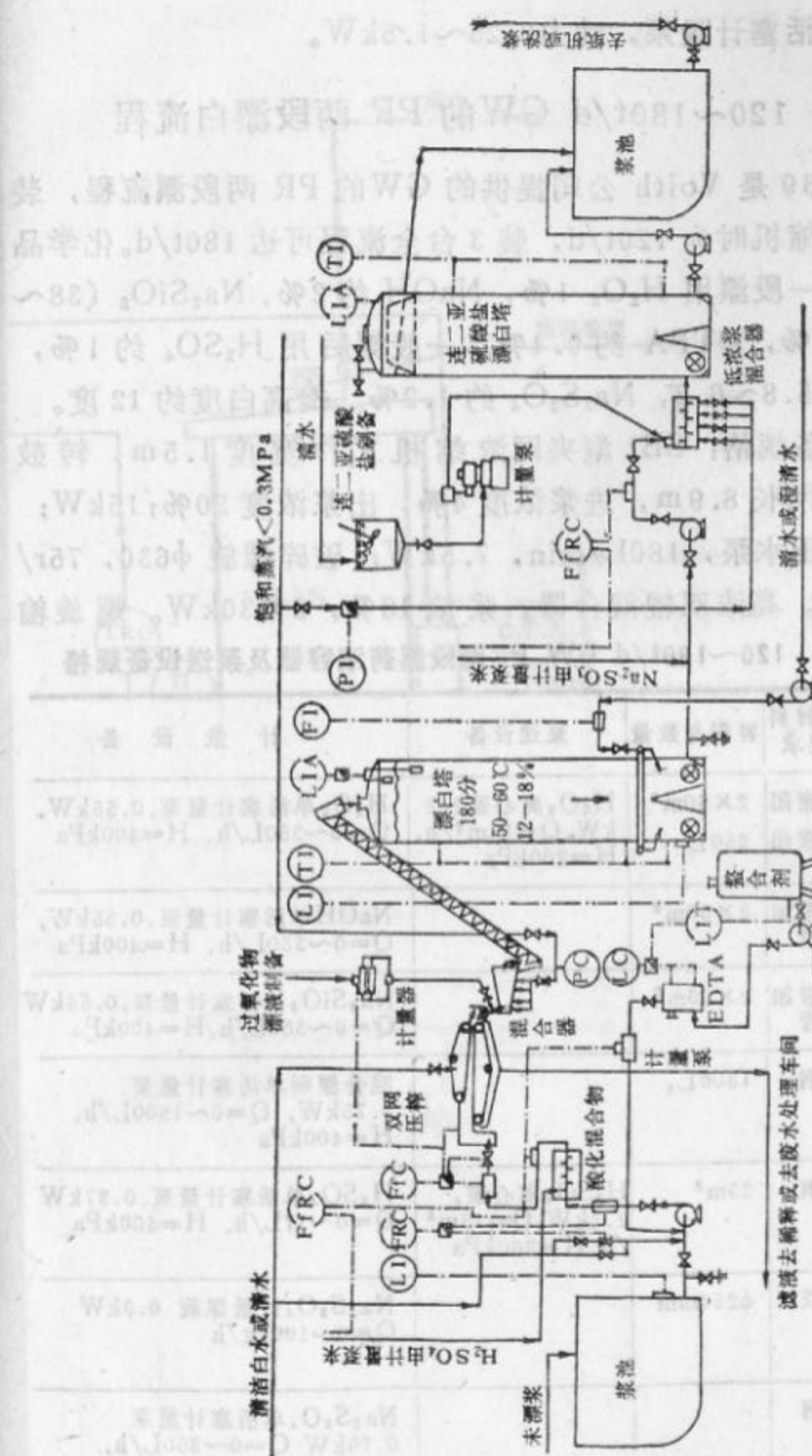


图 7-5-37  $150\text{t/d}$  磨木浆两段漂白流程

节冲程的单活塞计量泵, 动力0.25~1.5kW。

#### (四) 120~180t/d GW的 PR 两段漂白流程

图7-5-39是 Voith 公司提供的 GW的 PR 两段漂流程, 装2台夹网浓缩机时为120t/d, 装3台全流程可达180t/d。化学品的消耗为: 一段漂用  $H_2O_2$  1%, NaOH 约2%,  $Na_2SiO_3$  (38~40°Bé) 约4%, DTPA 约0.4%。一般漂后用  $H_2SO_4$  约1%, 调节 pH 至5.8~6.2,  $Na_2S_2O_4$  约1.2%。提高白度约12度。

主要设备规格: SB1型夹网浓缩机工作宽度1.5m, 转鼓 $\phi 1250$ mm, 网长8.9m, 进浆浓度4%, 出浆浓度20%; 15kW; 配1MPa高压水泵, 180L/min, 7.5kW; 破碎螺旋 $\phi 630$ , 75r/min, 11kW。高浓双辊混合器, 浆浓18%, 2×30kW。螺旋输

表 7-5-8 120~180t/d GW PR两段漂药液容器及泵送设备规格

贮存药液与用途	制造材料 与要求	容积与数量	泵送设备	计 量 设 备
$H_2O_2$ 贮槽 $H_2O_2$ 液位槽	铝制密闭 铝制密闭	2×50m <sup>3</sup> 250L	$H_2O_2$ 离心泵 2.2kW, Q=15m <sup>3</sup> /h, H=200kPa	$H_2O_2$ 单活塞计量泵, 0.55kW, Q=0~350L/h, H=400kPa
NaOH 贮槽	钢制带加 热蛇管	2×50m <sup>3</sup>		NaOH 单活塞计量泵, 0.55kW, Q=0~350L/h, H=400kPa
$Na_2SiO_3$ 贮槽	钢制带加 热蛇管	2×50m <sup>3</sup>		$Na_2SiO_3$ 单活塞计量泵, 0.55kW, Q=0~350L/h, H=400kPa
一般漂化学 品混合槽	高级钢	1500L		混合漂剂单活塞计量泵, 0.75kW, Q=0~1500L/h, H=400kPa
$H_2SO_4$ 贮槽	耐酸钢	25m <sup>3</sup>	$H_2SO_4$ 离心泵, 2.2kW, Q=15m <sup>3</sup> /h, H=200kPa	$H_2SO_4$ 单活塞计量泵, 0.37kW, Q=0~37L/h, H=400kPa
$Na_2S_2O_4$ 进料槽附粗筛	钢衬胶	$\phi 250$ mm		$Na_2S_2O_4$ 计量螺旋 0.3kW, Q=0~100kg/h
$Na_2S_2O_4$ 稀释槽附 0.7kW 螺旋 搅拌器	高级钢			$Na_2S_2O_4$ 单活塞计量泵, 0.75kW, Q=0~850L/h, H=400kPa



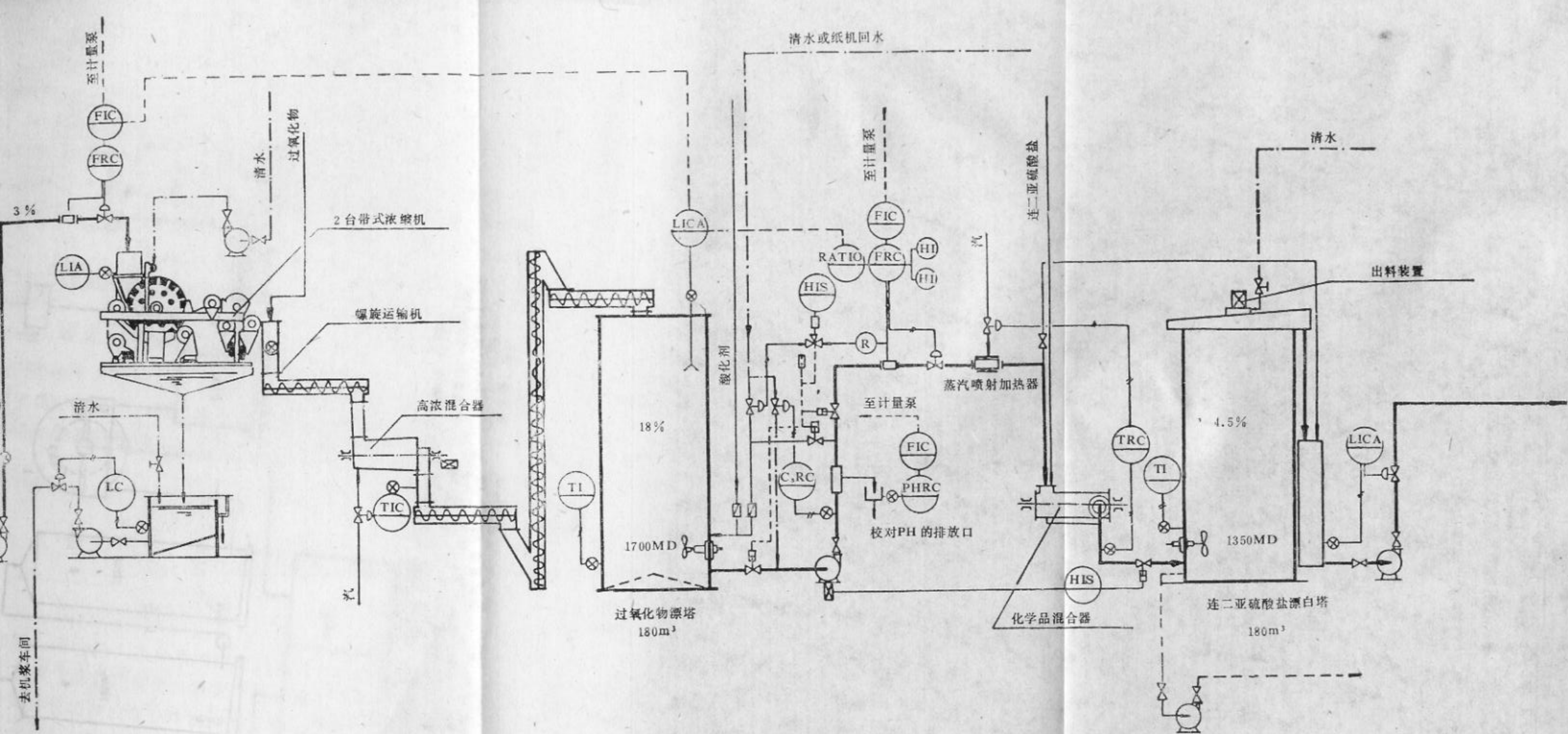


图 7-5-38 两段漂白的漂剂制备与计量流程

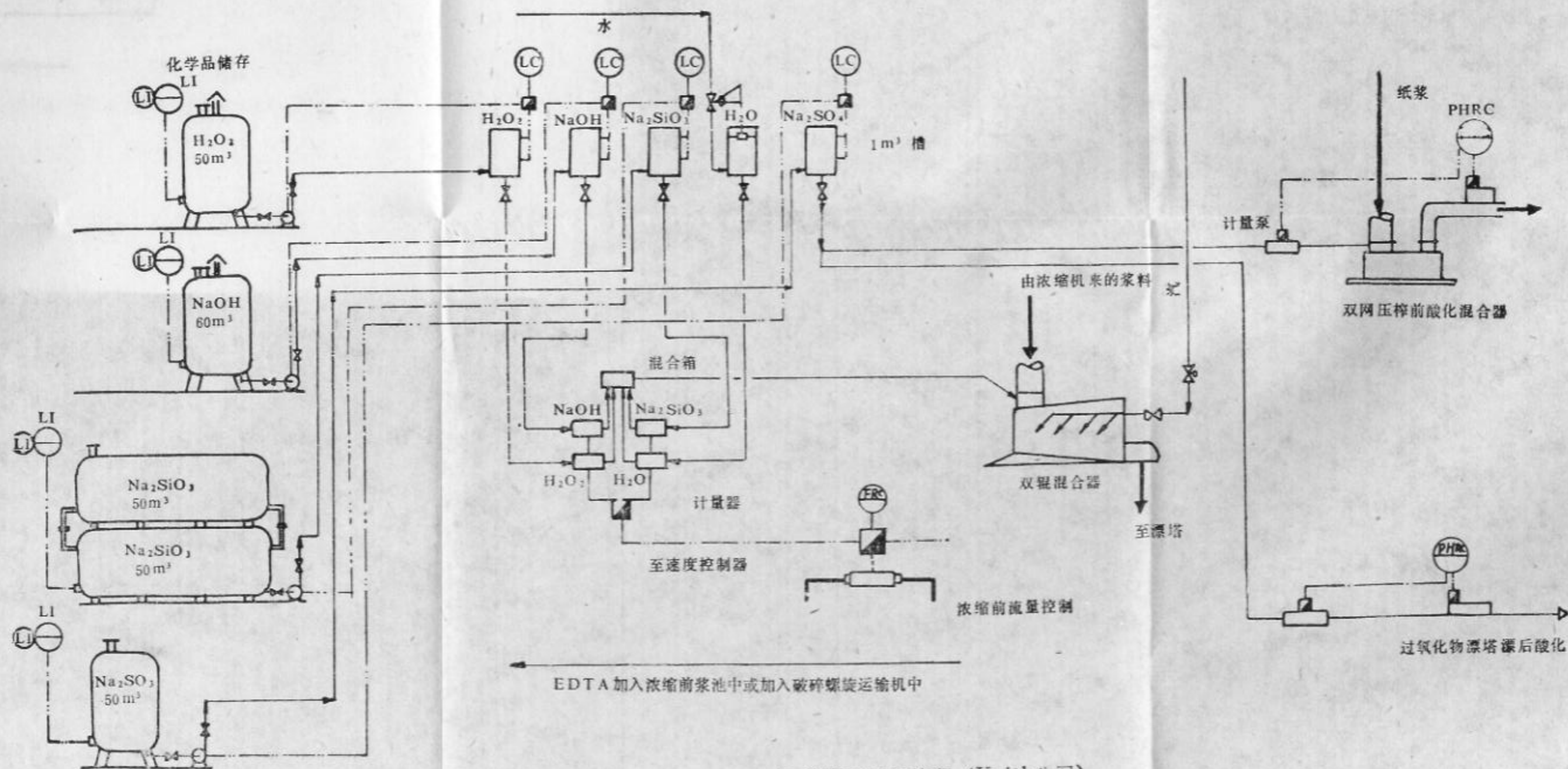


图 7-5-39 120~180t/d GW 两段漂流程 (Voith 公司)





送机2台,  $\phi 630$ , 50r/min, 各5.5kW。立管式螺旋输送机3台,  $\phi 630$ , 170r/min, 各11kW。 $H_2O_2$ 降流式漂塔,  $\phi 4.5 \times 16m$ , 容积180m<sup>3</sup>, 进浆浓度约18%, 出口稀释浓度4.5%, 配1700MD螺桨搅拌器。二段漂前混合器15kW, 1000r/min。 $Na_2S_2O_4$ 升流式漂塔  $\phi 4 \times 15.7m$ , 容积180m<sup>3</sup>, 配1350MD螺桨搅拌器, 进浆浓度45%, 出浆4%; 塔顶出料器1.8kW。

药液制备系统的容器及计量泵送计量设备规格见表7-5-8。

#### (五) 150t/d GW的PR两段漂白流程

图7-5-40是Metex公司提供的150t/d PR两段漂流程, 其特点为采用真空洗浆机作为漂前浓缩与漂后洗涤, 一段漂后中和用立塔, 一段漂混合器后用高浓浆泵, 二段漂前用静态混合器。

### 四、漂白与洗涤、浓缩设备

#### (一) 概 述

机械浆低浓与中浓漂白采用的漂白塔、混合器、漂前浓缩与漂后洗涤等设备可采用与化学浆漂白类似的设备, 在本手册第七分册内叙述。本章仅叙述机械浆高中浓漂白的部分有关设备及机械浆在高温和低滤水度条件下的部分浓缩设备。

机械浆磨浆后打浆度高, 细小纤维含量大, 所有洗浆浓缩设备用于机械浆, 其单位面积过滤能力或出浆浓度均比化学木浆低, 其对比数据可参照第七分册选用。表7-5-9列出部分浓缩设备过滤机械浆的性能。

表 7-5-9

部分浓缩设备生产机械浆的性能

设 备	浆 种	进浆浓度 (%)	出浆浓度 (%)	产 量
圆网浓缩机	GW	~1	~5	1.2~1.5t/(m <sup>2</sup> ·d)
SB1-1000型夹网浓缩机	马尾松GW粗渣	4~6	20~25	40~50t/d
1.3m <sup>2</sup> 斜网浓缩机	马尾松GW粗渣	0.7~1.5	~5	35~45t/d
5m <sup>2</sup> 真空浓缩机	马尾松GW		10~15	58~67kg/(m <sup>2</sup> ·h)
双锥盘挤浆机	GW	12~14	38~45	
多盘式真空过滤机	GW	0.4~1		0.7~1t/(m <sup>2</sup> ·d)
多盘式真空过滤机	TMP			0.55~0.6t/(m <sup>2</sup> ·d)
CPA-150型环式双筒挤浆机	白松杨木TMP粗渣	1.2~1.7	20~25	30t/d 以下
SP型螺旋挤浆机	云杉GW	~4	~25	
	云杉CTMP	~8	~25	
	辐射松BCTMP	~5.5	~28	

#### (二) 中浓漂白塔

中浓漂白塔的升流式用于连二亚硫酸盐, 降流式用于 $H_2O_2$ , 见图7-5-41~42示例。漂前浓度12~16%的来浆一般先落入塔旁的供浆立管, 其形状为上方略小的锥形; 立管下方装卧式中浓浆泵, 泵的进浆口要有3m高的进浆压头的浆位控制。在供浆立管内根据漂白工艺要求进行通汽加热, 加水稀释至15%以下、调节pH值及加入螯合剂以防漂剂发生分解等作业。

降流塔的塔底装立式中浓浆泵排出漂后浆, 送往洗涤或下一段漂白。升流塔则有多种构造, 一般在塔顶装刮浆器, 需要时在刮浆器处混合酸剂; 浓度在10%以下也可以在塔顶装环形溢流槽卸料。



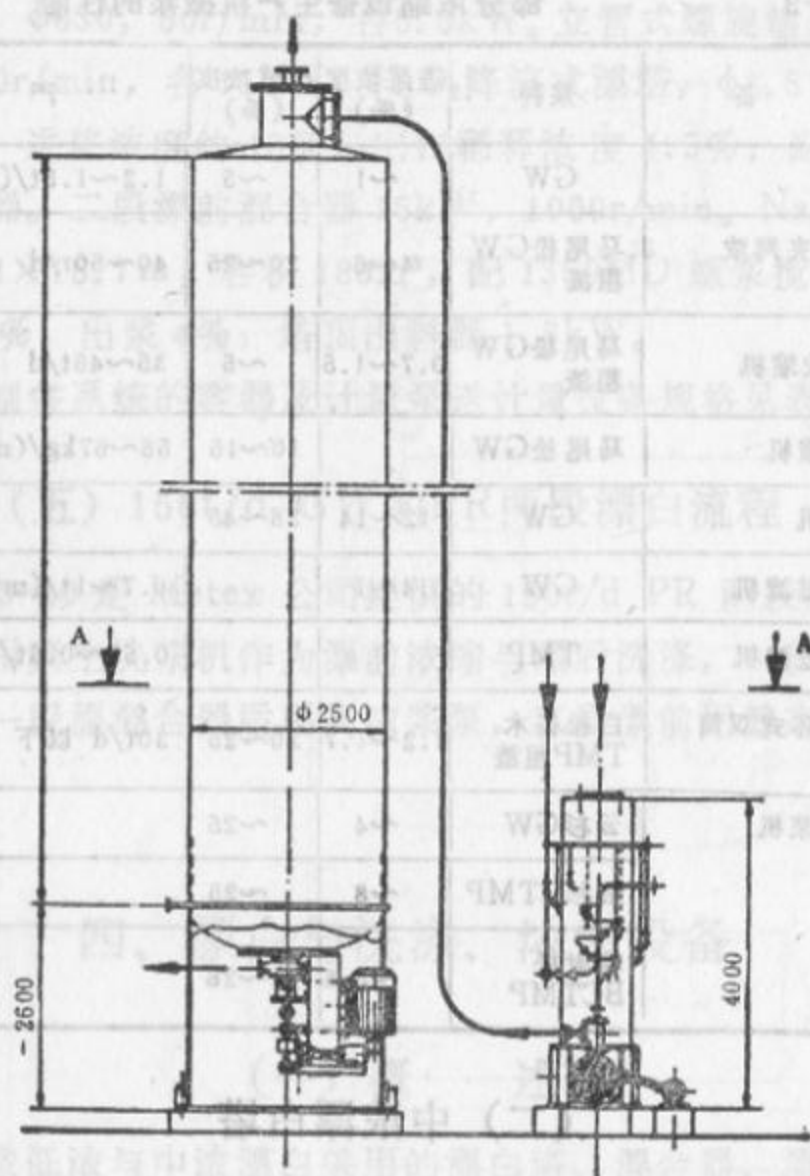


图 7-5-41 中浓漂白降流塔

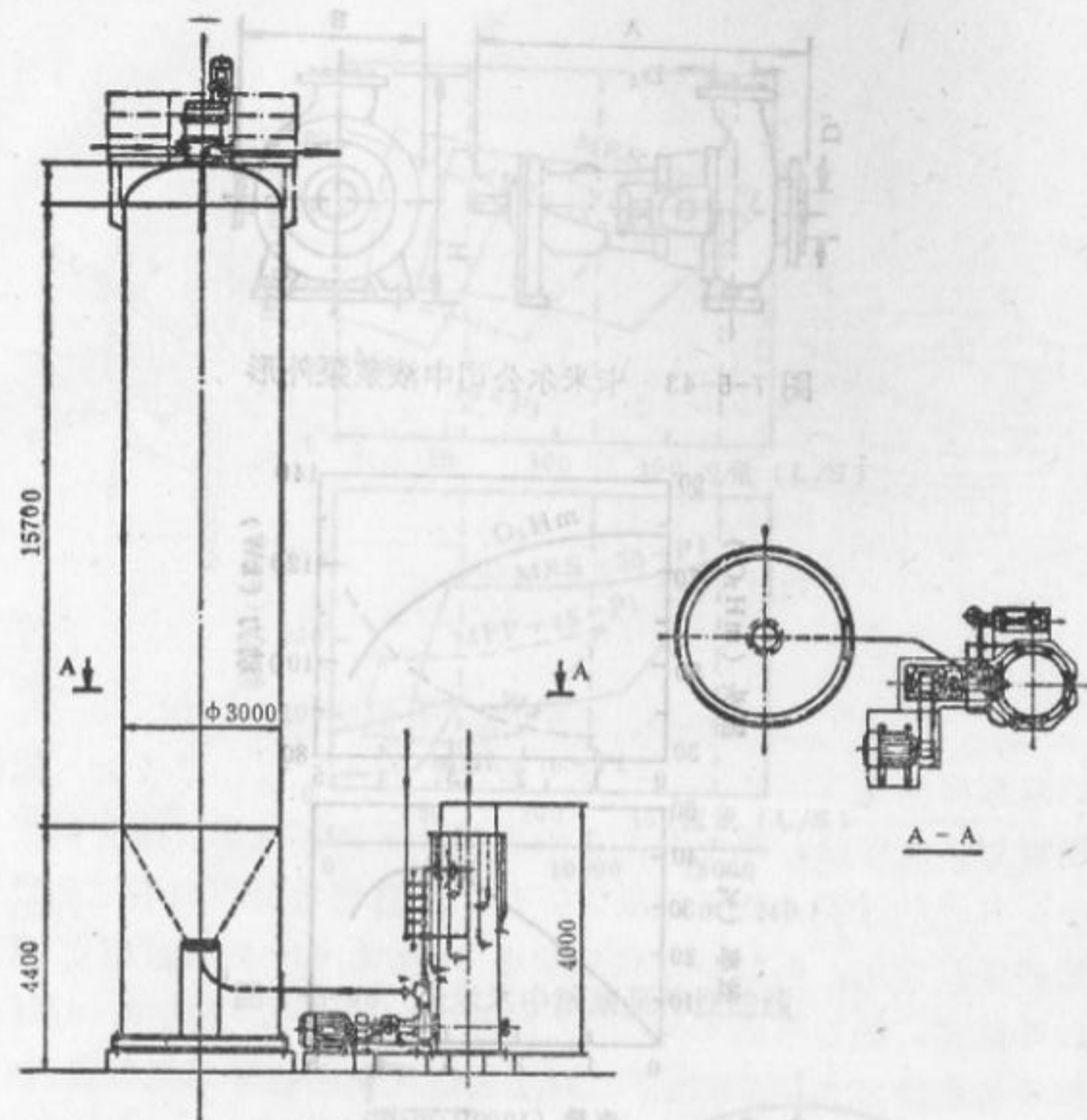


图 7-5-42 中浓漂白升流塔

### (三) 中浓浆泵

中浓浆泵用于中浓筛选与漂白输送10~12%浓度的纸浆，瑞典卡米尔公司的部分产品型号尺寸与特性曲线见图7-5-43~图7-5-45及表7-5-10；设计压力2.5MPa。

中浓浆泵要另附小型真空泵，抽吸积聚在叶轮中部的空气，使泵出纸浆中含气量降至0.6~1%容积。中浓浆泵有三种安装方式：① 立式倒装在浆塔底部(见图7-5-41)，② 倾斜装在锥底浆塔的锥面，③ 卧式装在供浆立管底部(见图7-5-42)或水平浆管的末端。中浓浆泵的叶片如图7-5-46~图7-5-47所示，其导流叶

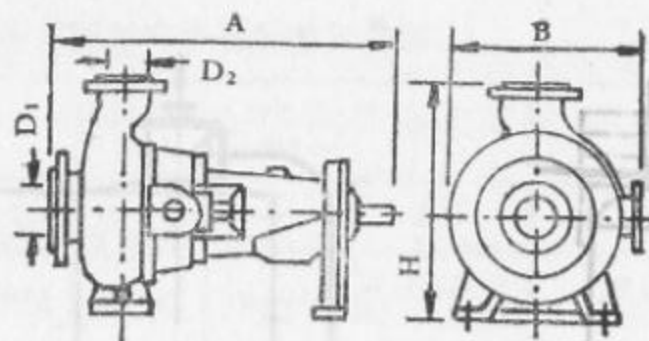


图 7-5-43 卡米尔公司中浓浆泵外形

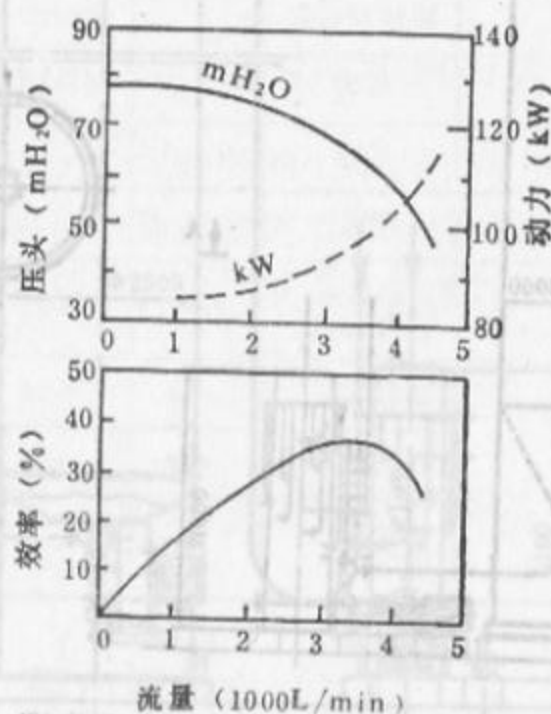


图 7-5-44 卡米尔中浓浆泵特性曲线

表 7-5-10

卡米尔中浓浆泵型号与尺寸 (mm)

型 号	外型代号见图7-5-43			进出管径	
	A	B	H	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
MHL-PI	750	475	605	200	100
MPP-PI	1020	605	765	250	150
MRS-PI	1150	690	1000	300	200

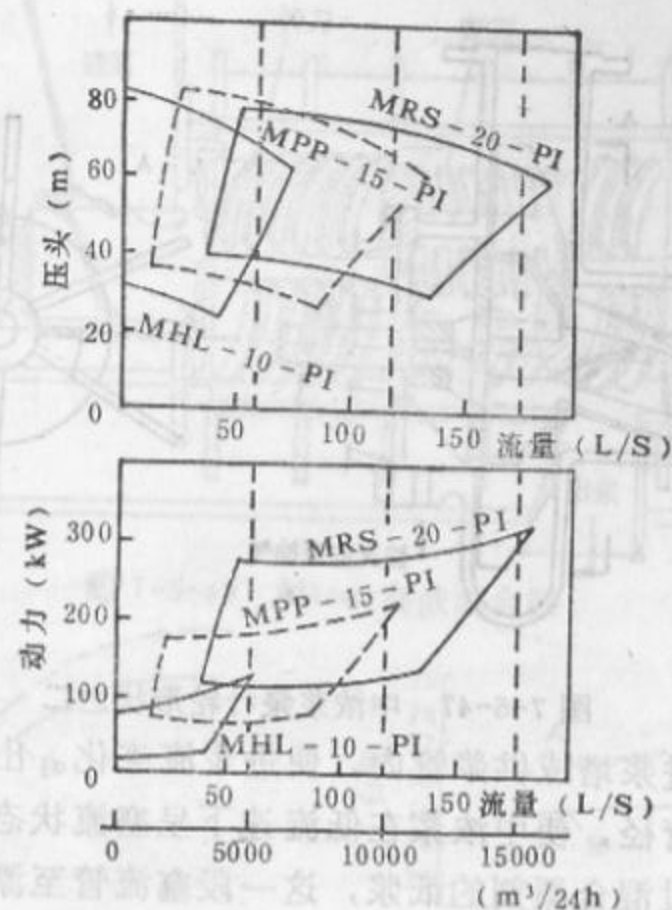


图 7-5-45 卡米尔中浓浆泵特性曲线

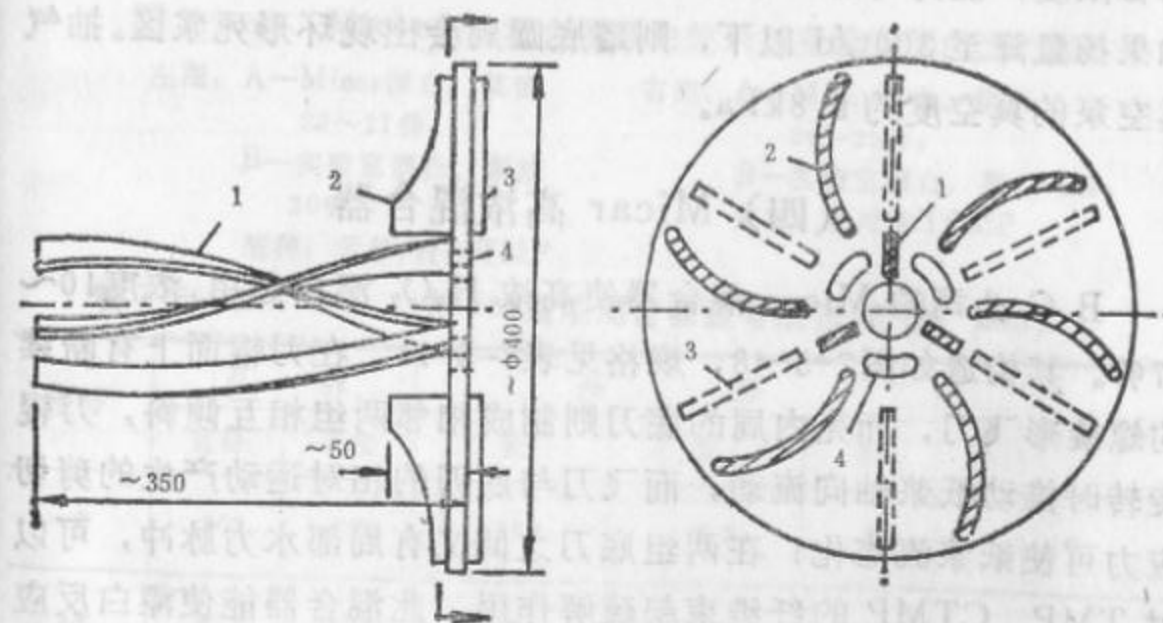


图 7-5-46 中浓浆泵叶轮形状之一

1—导流叶 2—叶片 3—背面叶片 4—排气孔



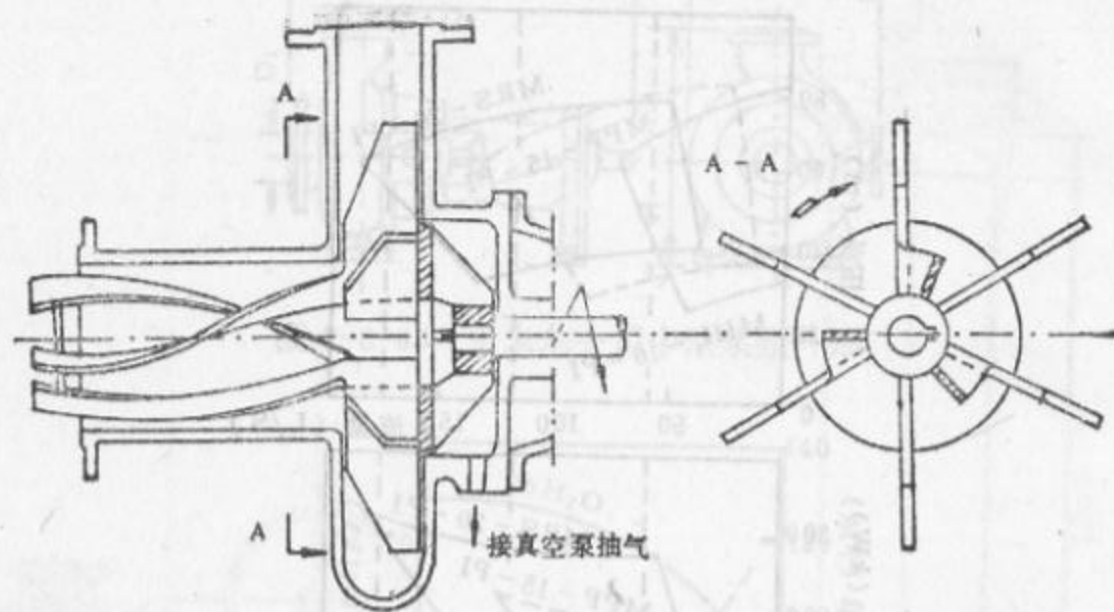


图 7-5-47 中浓浆泵叶轮形状之二

的端部要伸进浆塔或供浆管内，使进浆流态化。出浆管接一段锥形管后扩大管径，使中浓浆在低流速下呈塞流状态，压头损失较小；对于经过混合漂剂的纸浆，这一段塞流管至漂白塔之间已开始起漂白作用。例如中浓浆泵装在  $\phi 4.8 \times 16\text{m}$  的浆塔底部泵送 12% 浓度，能力可达 1300t/d，转速 2100r/min，压力 0.58MPa；如果扬量降至 300t/d 以下，则塔底圆周会出现环形死浆区。抽气真空泵的真空度约 9.8kPa。

#### (四) Micar 高浓混合器

B.C 公司的 Micar 混合器使高浓  $\text{H}_2\text{O}_2$  漂白之用，浓度 10~27%。其构造如图 7-5-48，规格见表 7-5-11。在刀辊面上有断续的螺旋形飞刀，而壳内周的底刀则制成相邻两组相互倾斜，刀辊旋转时推动纸浆轴向流动，而飞刀与底刀的相对运动产生的剪切应力可使纸浆流态化；在两组底刀之间又有局部水力脉冲，可以对 TMP、CTMP 的纤维束起疏解作用。此混合器能使漂白反应加速，比传统漂白或实验室漂白节省漂剂；图 7-5-49 是漂白效果对比。

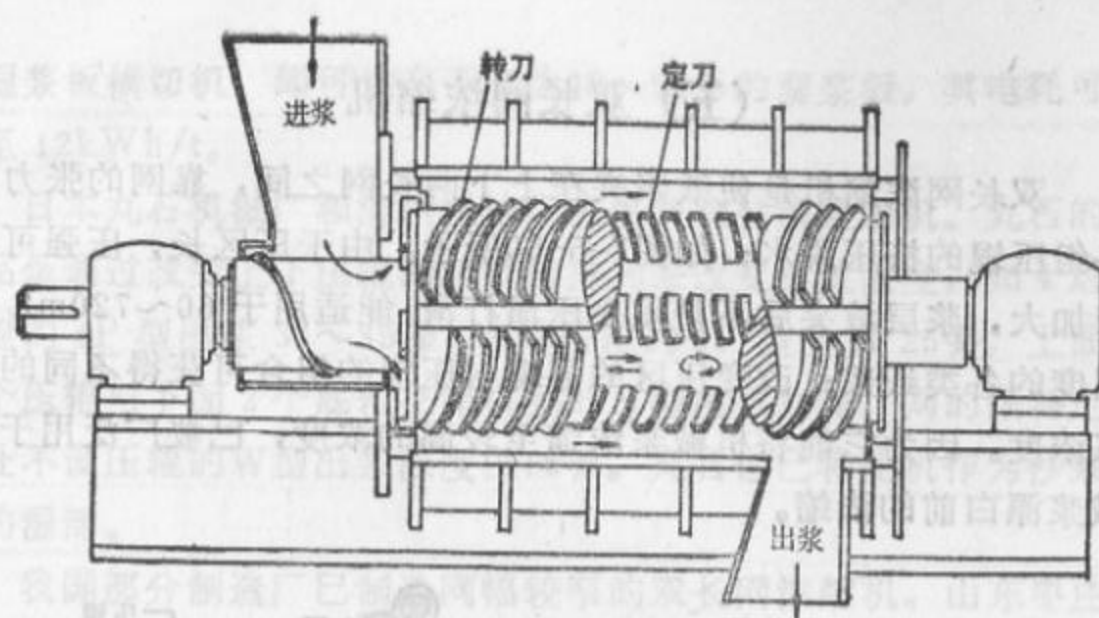


图 7-5-48 Micar 高浓混合器

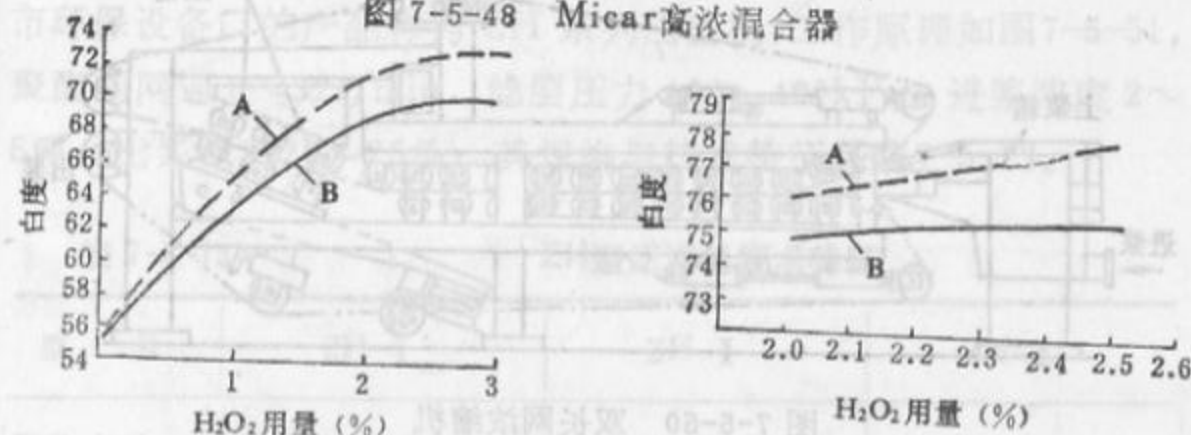


图 7-5-49 Micar 高浓混合器漂白效果与实验室漂白之比较

左图：A—Micar 漂白，浆浓 23~27%；  
B—实验室漂白，浆浓 20%；

右图：A—Micar 漂白，浆浓 20~25%；  
B—实验室漂白，浆浓 12%；

浆种：云杉/冷杉 TMP

浆种：针叶木 TCMP

表 7-5-11

Micar 高浓混合器型号规格(单位: mm)

型号	刀 辊		外 形			最大能力(t/d)
	直径	长度	长	宽	高	
8	203	406	1520	610	460	10
28	711	1422	2134	1220	1370	120
38	914	1829	2743	1520	1520	200

## (五) 双长网浓缩机

双长网浓缩机是使纸浆夹在上下两长网之间，靠网的张力与各组压辊的挤压脱水；如图7-5-50所示。由于压区长，压强可逐渐加大，浆层被夹后不易发生压溃打滑，能适用于60~720mL游离度的各类纸浆；改变压区的导辊与压辊的组合可获得不同的出浆浓度。因为它能将机械浆浓缩至较高的浓度，已被广泛用于机械浆漂白前的浓缩。

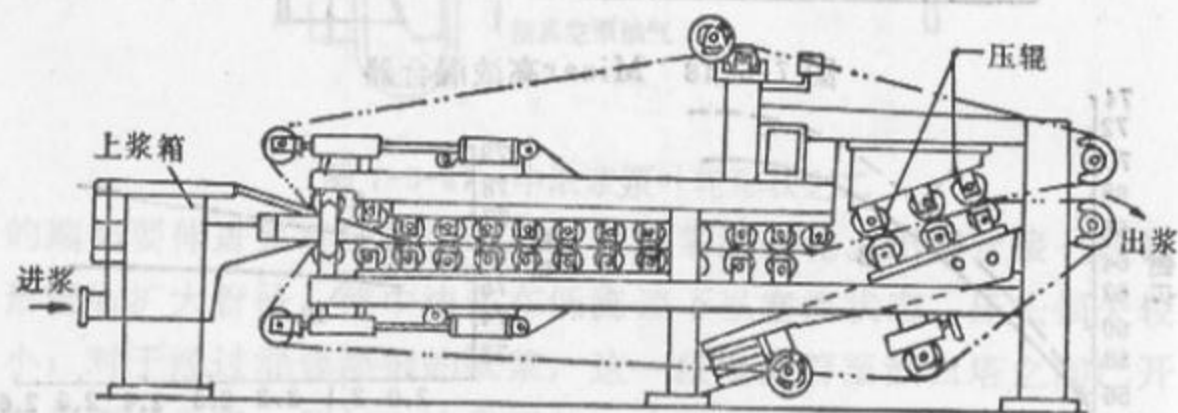


图 7-5-50 双长网浓缩机

Andritz 公司制造的双长网浓缩机用于 TMP 与 CTMP 进浆浓度 3~12% 时，通过 4 组压辊的出浆浓度可达 35~40%；浓缩 TMP 的能力见表 7-5-12。

表 7-5-12 Andritz 双长网浓缩机生产能力

工作宽度(m)	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	3.2	3.6	4.2	4.8
动力(kW)	15	18.5	22	30	37	55	65	75	85
TM 产量(t/d)	50~55	75~85	100~110	125~140	150~180	220~240	250	290~300	330~345

该机纤维流失低，滤液中固体物质含量可低于 300mg/L。若需要将纸浆折成湿浆板，可以在此机后面加装一组高强压榨与一

台湿浆板横切机，即可生产干度为 48~52% 的湿浆板，其电耗可低至 12kWh/t。

日本丸石机械厂和清朝机械厂也生产双长网浓缩机。丸石的产品是通过改变上下压辊的对数与排列来改变出浆浓度，如 4 对压辊的 4P 型出浆 33~35%，2 对压辊的 2P 型出浆 25%，上面 3 个压辊与下面 2 个底辊交错排列的 S 型出浆 20%，网的倾斜走向处不设压辊的 W 型出浆浓度仅 15%。丸石也已将此机作为抄浆机的湿部。

我国部分制造厂已制造网幅较窄的双长网浓缩机。山东枣庄市环保设备厂的产品称为 ZH 系列压滤机，工作原理如图 7-5-51，聚酯网网速 6~32r/min，滤层压力 100~400kPa，进浆浓度 2~5%，出浆浓度 20~25%；其规格与技术特征见表 7-5-13。

表 7-5-13 ZH 型压滤机技术特征

型 号	ZH-I	ZH-II	ZH-III
网宽(m)	0.8	1.1	1.6
产量(t/d)	15	25	40
功率(kW)	4	6.25	6.6
外形尺寸(m)	2.77×1.21×1.75	5.11×1.46×2.07	5.11×1.95×2.07
机重(t)	2.15	5.18	5.93

本设备可用于化学浆与废纸浆的洗涤与浓缩。  
山东枣庄台儿庄造纸厂制造的双长网浓缩机称为 SD 型压滤机，其规格与技术特征见表 7-5-14。



表 7-5-14

SD型压滤机技术特征

型号	网宽(m)	网速(r/min)	产量(t/d)	进浆浓度(%)	出浆浓度(%)
SD-I	1	0~35	15~20	1~3	15~25
SD-II	1.25	0~25	20~25	1~3	15~25
SD-III	1.5	0~25	20~30	0.5~2	10~20
SD-IV	1.5	0~25	25~40	1~3	15~25
SD-V	2	0~20	35~50	0.5~3	15~25

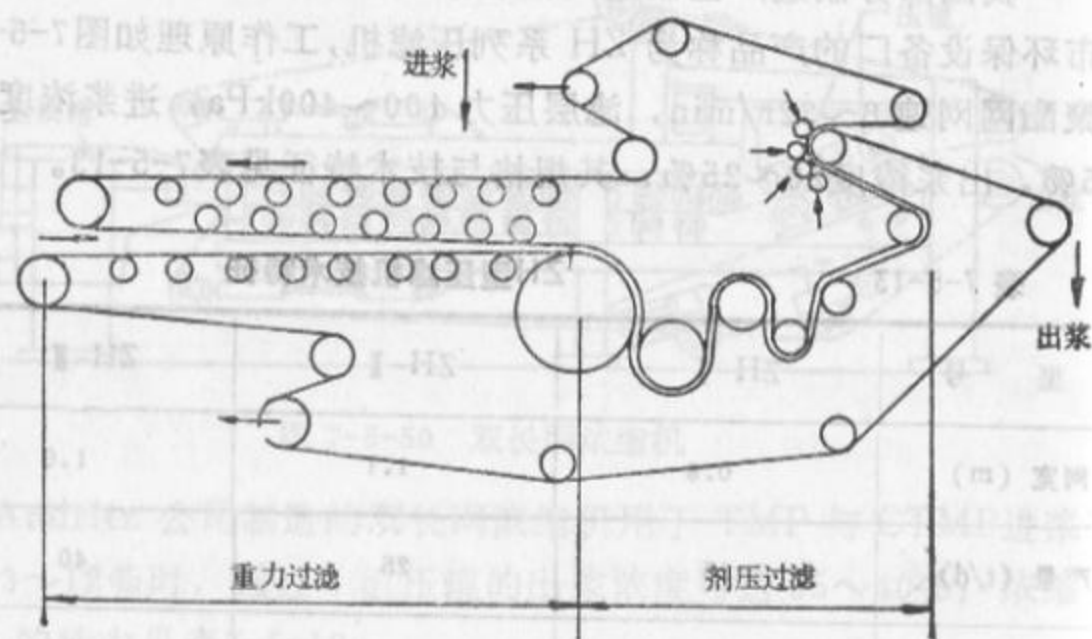


图 7-5-51 ZH型压滤机工作原理图

### (六) PWT型压力浓缩机

芬兰 Rauma-Repola 公司为适应压力磨木浆 PGW 等接近沸点的高温纸浆能在密闭下浓缩之需要, 在该公司传统产品 PW 型压力洗浆机机型的基础上制造了 RWT 型压力浓缩机, 如图 7-5-52 所示。

PWT 型压力浓缩机利用在沸点时纸浆过滤速度比 50℃ 时快一倍的性能, 在进浆侧加装了固定滤网的预脱水装置, 靠高压鼓

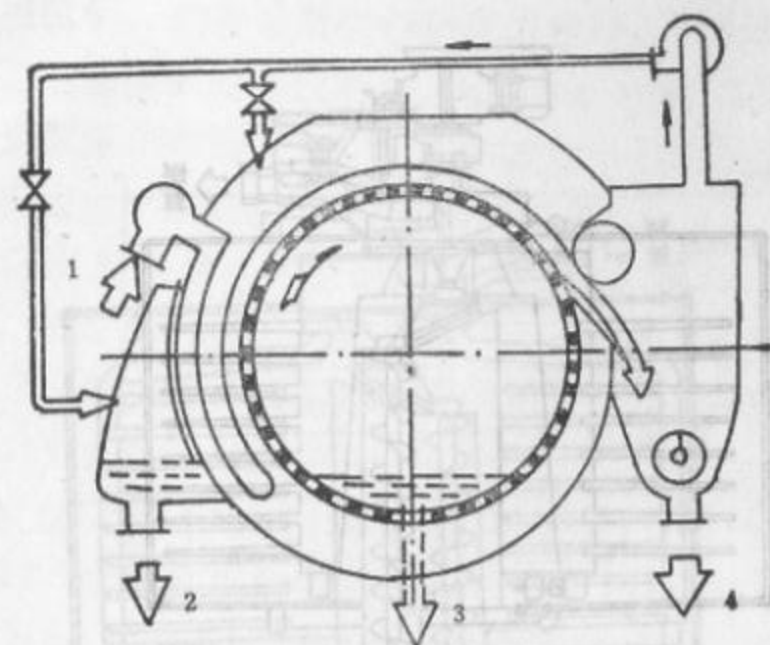


图 7-5-52 PWT型压力浓缩机

1—进浆 2—预脱水出口 3—滤液排出 4—出浆

风机的风压形成过滤压力差与间歇反冲净化滤网。

由于高温容易过滤, 弥补了机械浆难以滤水的弱点。图 7-5-53 是 PWT 型压力浓缩机对游离度 100 mL 浆温 90℃ 的压力磨木浆的单位面积浓缩能力与滤鼓转速的关系曲线。

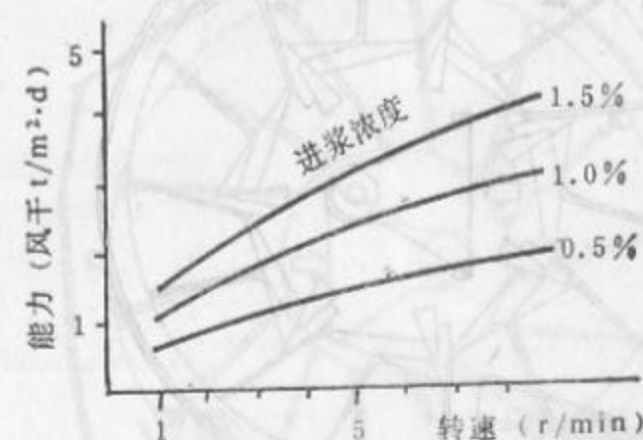


图 7-5-53 PWT型压力浓缩机浓缩PGW浆的生产能力曲线

### (七) CDI与CDP型多盘式真空过滤机

机械浆滤水慢, 若采用鼓式过滤机或圆网浓缩机则需要较大

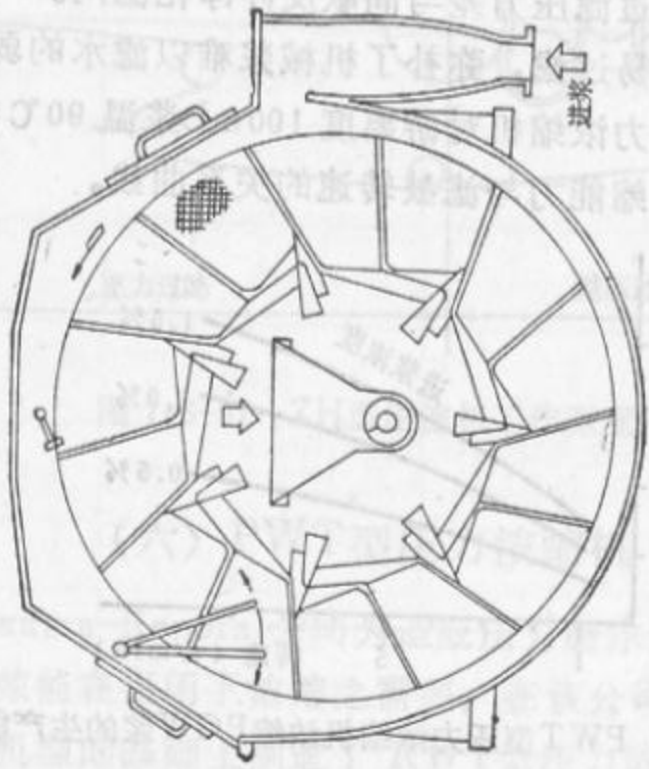
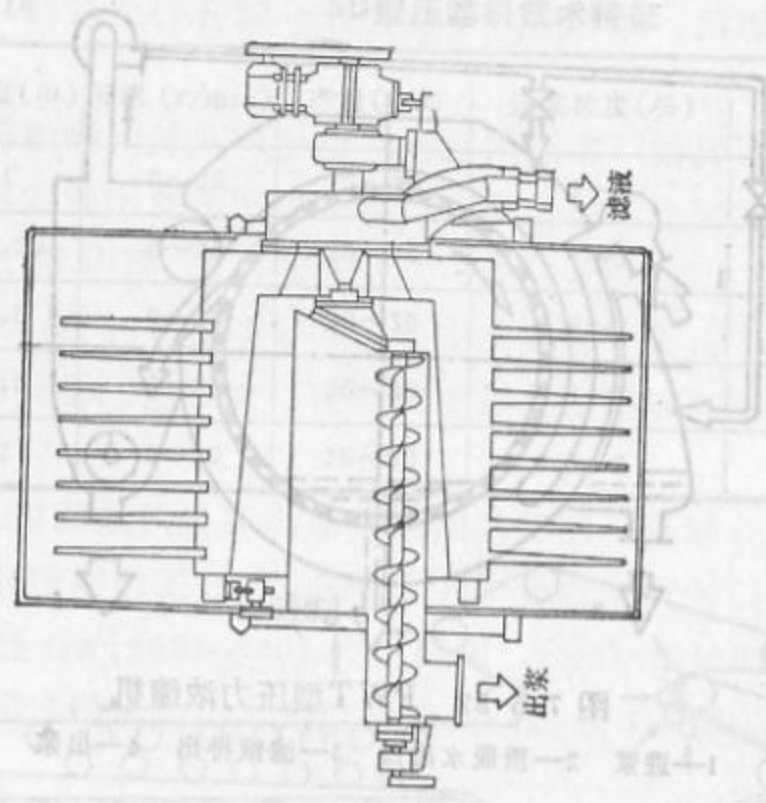


图 7-5-54 CDI型多盘式真空过滤器

的过滤面积。过去采用空心轴在滤盘中心即安装在旁边的结构，限制了过滤面积的有效利用。Celleco 公司 CDI 型与 CDP 型采用斜架位置在滤盘中心即安装在旁边的结构，使盘面有效过滤面积加大。

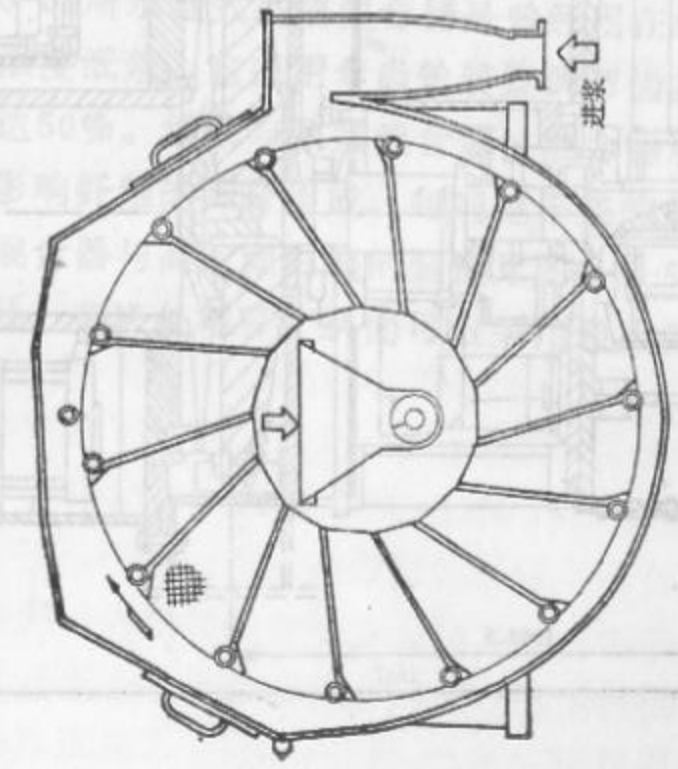
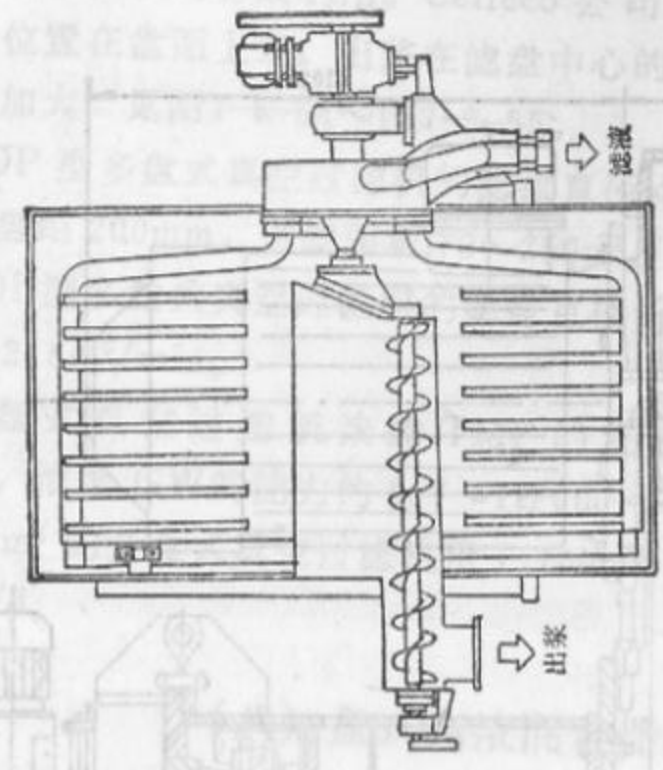


图 7-5-55 CDP型多盘式真空过滤器



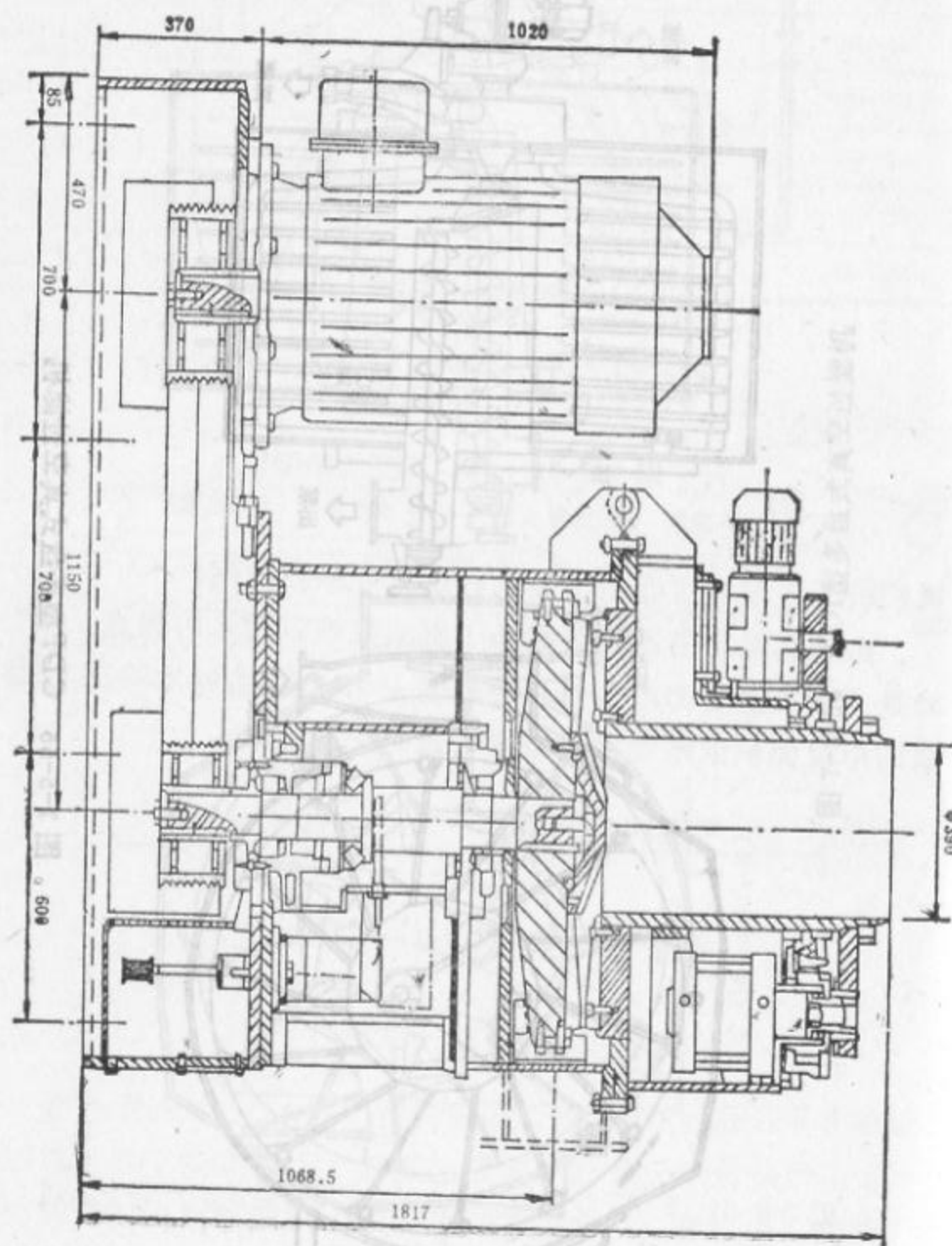


图 7-5-56 盘式高浓混合器

的过滤面积。过去采用空心轴在滤盘中心即剥浆在旁边的结构，限制了过滤面积的有效利用。Celleco 公司 CDI 型与 CDP 型采用剥浆位置在盘面上方，出浆在滤盘中心的结构，使盘面有效过滤面积加大，见图 7-5-54~图 7-5-55。

CDP 型多盘式真空过滤机的滤盘直径  $\phi 3.36\text{m}$ ，有 5~18 组滤盘，盘距 200mm，过滤面积 70~250 $\text{m}^2$ 。

CDI 型多盘式真空过滤机的滤盘直径为  $\phi 4$  与  $\phi 5\text{m}$ ，脱水能力 3~12.5 $\text{m}^3/\text{min}$ 。

多盘式真空过滤机浓缩 TMP 的能力为 0.55~0.60 $\%t/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ，浓缩 GW 的能力约 0.7~1 $\text{t}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

121 $\text{m}^2$  的多盘式真空过滤机用于 100mL (CSF) 的 GW 能力为 120 $\text{t}/\text{d}$ 。

#### (八) 盘式高浓混合器

图 7-5-56 所示盘式高浓混合器是曾经用在纸浆气流干燥系统作破碎高浓度纸浆；它采用伞齿轮装置调节齿盘间隙，进浆浓度实际可高达 50%。纸浆与漂剂混合通过混合器后，混合均匀，而且几乎不影响纤维的筛分组成。每吨绝干浆的电耗约 1 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 。

盘式混合器与高浓漂白塔的装置见图 7-5-56；高浓漂白塔采用螺旋出料，在塔外稀释，从而可以采用较大的直径而降低建筑高度。